

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
FÜÜSIKA INSTITUUT

Henri Mägi

Ca-fosfaatapatiitide süntees ja optilised omadused

Magistritöö

Juhendajad: Dr. Marco Kirm

Dr. Eduard Feldbach

TARTU 2012

Sisukord

| | |
|---|----|
| 1. Sissejuhatus ja ülesande püstitus | 3 |
| 2. Kirjanduse ülevaade..... | 5 |
| 2.1 HApi kristall- ja elektronstruktuur..... | 5 |
| 2.1.1 Kristallstruktuur | 5 |
| 2.1.2 Elektronstruktuurist..... | 9 |
| 2.2 Sünteesi võimalused..... | 10 |
| 2.2.1 Bioloogiline teke..... | 10 |
| 2.2.2 Lahusest sadestamine..... | 11 |
| 2.2.3 Põletusreaktsioon | 12 |
| 2.2.4 Tahkefaasireaktsioon | 13 |
| 2.2.4 Vedelikfaasireaktsioon..... | 13 |
| 3. Uuritavate objektide süntees ja nende karakteriseerimine | 15 |
| 3.1 Uuritavate objektide süntees ja ettevalmistamine uuringuteks | 15 |
| 3.2 Röntgendifraktsioon..... | 16 |
| 3.3 Mikro-Raman spektroskoopia karakteriseerimismeetodina | 19 |
| 4. Fotoluminestsentsi eksperimentide tulemused ja arutelu | 21 |
| 4.1 Fotoluminestsentsi mõõtmised sünkrotronkiirguse kasutamisega (FINEST ja SUPERLUMI)..... | 21 |
| 4.2 Keelutsooni laiuse määramine kasutades fotostimuleeritud luminestsentsi meetodit..... | 23 |
| 4.3 Apatiidi omaergastuste luminestsentsuuringud | 24 |
| 4.4 Energia ülekanne Mn^{2+} ioonidele –HAp sensibiliseerimine lisandiga | 29 |
| 5. Kokkuvõte..... | 33 |
| 6. Summary | 34 |
| 7. Kasutatud kirjandus | 36 |
| 8. Tänuavaldused | 40 |

1. Sissejuhatus ja ülesande püstitus

Apatiitide klassi kuulub erakordselt laia funktsionaalsusega materjalide hulk. Apatiidi üldistatud keemilise valemi võiks kirjutada kui $M_4^I M_6^{II} (TO_4)_6 X_2$, kus M tähistab metalli (näiteks mõnda leelismuldmetalli või ka haruldast muldmetalli) iooni kahes mitteekvivalentses kristallvõre positsioonis (I ja II), TO_4 tähistab tetraeedri struktuuriga oksüaniooni (nagu näiteks PO_4 , SiO_4 , GeO_4 , VO_4) ning X aniooni (Cl, F, O, OH). Sõltuvalt X-anioonist tähistame neid edaspidi lühidalt (ClAp, FAp, OxAp, HAp). Apatiitide keemiline koostis on seega erakordselt muutlik, mis teeb nende uurimise üsna keeruliseks, kuid pakub samas leidlikule sünteesijale tohutult võimalusi materjali omaduste muutmiseks soovitud suunas. Viimasel ajal on jõutud üksmeelele, et apatiidi kristallstruktuur on heksagonaalne. Tetraeedrid (TO_4) ja metallid (M) moodustavad selles positiivselt laetud karkassi, mida läbistavad heksagonaaltelje suunalised kanalid, kus paiknevad kogu võre elektroneutraalsust tagavad anioonid (X). Võib öelda, et osalt sarnaneb apatiitide struktuur tseoliitidega, osalt aga viimasel ajal suurt tähelepanu pälvinud nanopoorse kaltsium-aluminaadiga $12CaO \cdot 7Al_2O_3$. Üks tuntumaid apatiitmaterjale on ilmselt $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, mis on kõikide selgroogsete kõvakudede anorgaaniliseks põhikoostisosaks ja on sellest tulenevalt väga hea biosobivusega materjal. Meditsiinis on teda kasutatud proteeside kattena parandamaks osseointegratsiooni. Eesmärgina transportida täpne ravimikogus piirkonda, kus teda kõige rohkem on vaja on teda rakendatud organismi sisese ravimikandjana. Ravimiarenduses või patsiendi diagnoosimises on apatiite kasutatud funktsionaliseeritud biosobivate markeritena. Teise apatiitide rühma funktsioonid võiks koondada nimetuse alla: luminescents- (valgust kiirgavad) ja lasermaterjalid. Apatiitide baasil on loodud erakordselt tõhusaid haruldaste muldmetallide luminescentsil põhinevaid valgusallikaid, kuna kiirgajaks pole antud juhul ainesse viidud lisand vaid põhiaiaines olev ioon (või kompleks). Kolmanda rühma moodustavad tahked elektrolüütmaterjalid kütuseelementidele, kus kasutatakse ära ülalmainitud kristallstruktuuri kanalites paiknevate hapniku ionide suur liikuvus. Tahkete elektrolüütide puhul on üks olulisemaid parameetreid nende võimalikult madal töötemperatuur ning just oksüapatiitide baasil on viimasel ajal saavutatud rekordiliselt

madalaid töötemperatuuride. Rakenduste loetelu võiks veel pikalt jätkata, kuid on selge, et uusi funktsionaalmaterjale otsides ei tohiks apatiite tähelepanuta jätta.

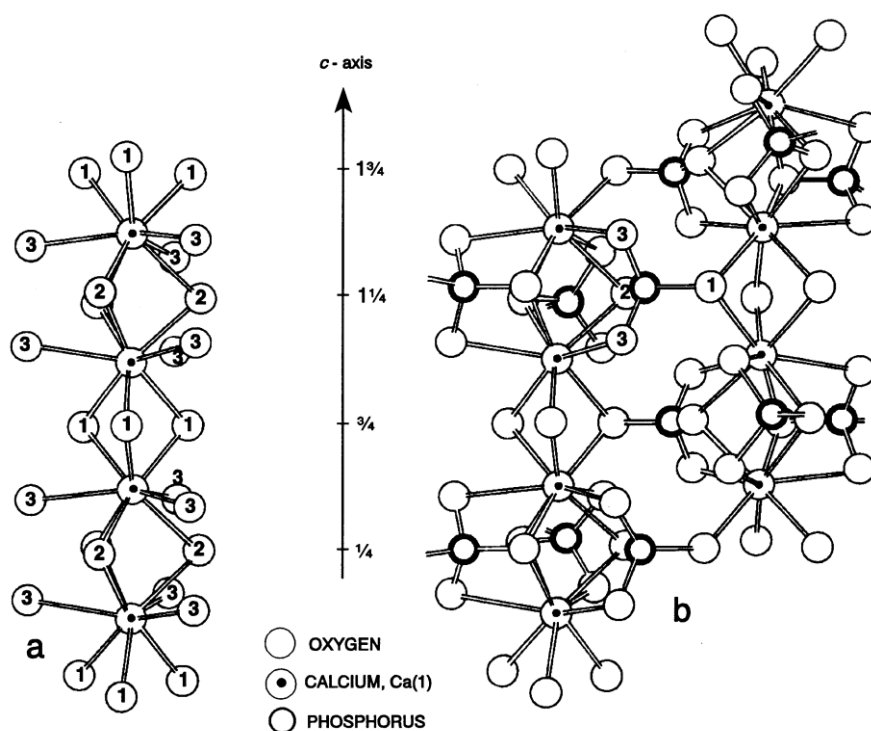
Käesoleva töö eesmärgiks on sünteesida (lisaks kommertsiaalselt saadavale hüdroksiapatiidile) mõned erineva X-aniooniga apatiidid ning kasutada VUV luminesents-spektroskoopia võimalusi nende optiliste ja elektroonsete omaduste välja selgitamisel, võrrelda saadud eksperimentaalseid tulemusi olemasolevate tsooniarvutustega ning spektroskoopiliste andmete tuginedes analüüsida võimalikke elektronergastuste relaksatsiooniprotsesse.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 HApi kristall- ja elektronstruktuur

2.1.1 Kristallstruktuur

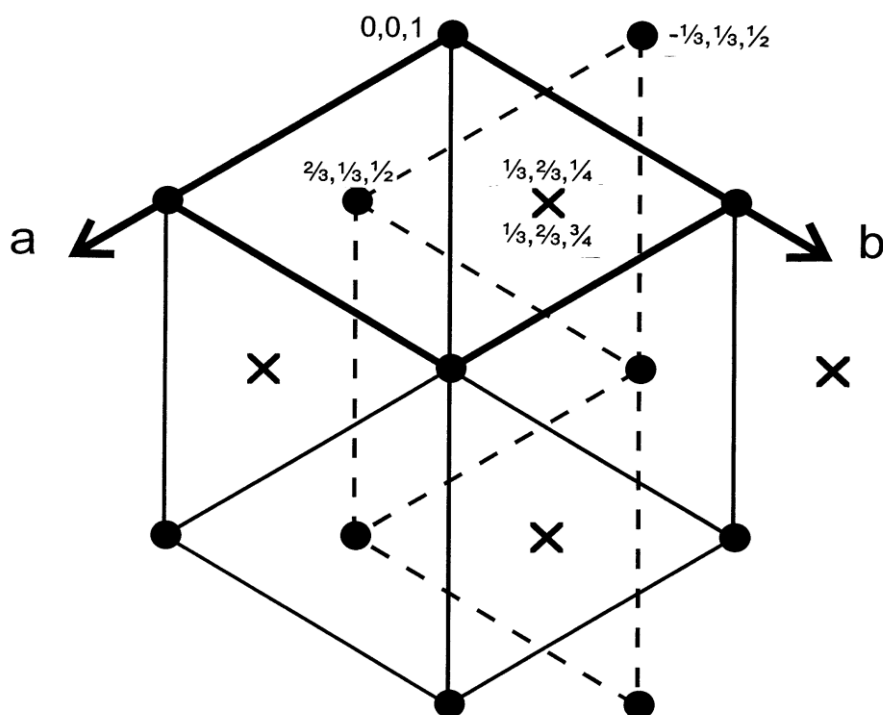
Fluorapatiidi võre baas-struktuur selgitati välja ja publitseeriti peaaegu samaaegselt Náray-Szabó [1] ja Mehmeli [2] poolt aastal 1930. Selle struktuur on heksagonaalne, kuulub ruumirühma P63/m ja omab võreparameetreid $a = 9,37\text{\AA}$ ja $c = 6,88\text{\AA}$. Võres esineb kaks kristallograafiliselt erinevat positsiooni Ca ja kolm erinevat O aatomitele. Fluorapatiidi võre elementaarraak on kirjeldatav valemiga $\text{Ca(1)}_4\text{Ca(2)}_6(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, jättes kõrvale O aatomite erinevused. Beevers ja McIntyre [3] avaldasid aastal 1946 hea apatiitide struktuuri kirjeldava artikli, mis sisaldab ka skemaatilist sfääridega (=ioonid) ja joontega (=keemilised sidemed) skeemi (Joonis 1). Selle keerulise aine struktuuri kohta leiab suurepäraseid illustratsioone ka internetist.



Joonis 1 (a) Hapniku paiknemine c-telje suhtes orienteeritud Ca(1) ionide suhtes fluorapatiidis. (b) kanalite omavahelised seosed läbi PO₄ tetraeedri [3].

Selline skemaatiline joonis tundub kujutatuna võrdlemisi keerukas, kuid võttes arvesse suurimate ionide (PO₄³⁻) pakendatuse lihtsustub selle struktuur märgavalt. See koosneb heksagonaalselt pakendatud sfääridest (raadiusega ~2,6 Å), kus igaüks

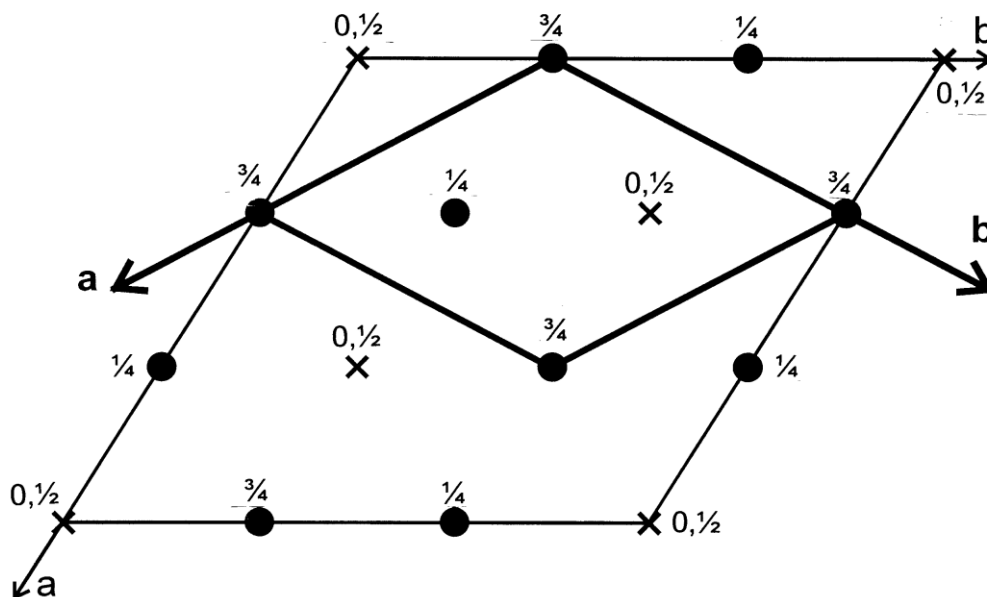
neist kujutab tetraedrilit PO_4^{3-} iooni [4]. Edaspidistes aruteludes lühend hcp on kasutusel nii täpse heksagonaalse tihepakendatuse kui ka ligikaudse pakendatuse korral, mida leidub apatiidis. Üldtuntud arusaama järgi koosneb hcp struktuur [5,6] puutuvatest sfääride kihtidest, mis on jaotanud heksagonaalse võrgustikuna. Need kihid on pakendatud ABABAB järjestusega nii, et esimene ja kolmas ning teine ja neljas jne kihid on vertikaalselt üksteisega kohakuti (Joonis 2).



Joonis 2 Ühikrakk (paksemate joontega) heksagonaalselt tihepakendatud sfääridest (●) vaadates piki c-telge. Sfäärid, mis on ühendatud pidevjoontega asuvad $z = 1$ ja katkendjoontega $z = 1/2$. Oktaedrilised augud (x) kattuvad üksteisega c-telje suunas [5].

Kui sfääride raadiuseks on r , suudavad väiksemad tühimikud mahutada ioone raadiusega kuni $0,225r$ ($0,58\text{\AA}$), mida on liiga vähe enamikule ionidele. Seega ei paku nad meile edasist huvi materjaliteaduslikus mõttes. Suuremad tühimikud suudavad mahutada objekte raadiusega $0,41r$ ($1,1\text{\AA}$), mis on juba piisav sellistele ionidele nagu näiteks Ca (raadiusega $1,1\text{\AA}$) ja F (raadiusega $1,33\text{\AA}$), eriti kui hcp pakendatus on veel moonutatud. Suuremad tühimikud paiknevad kihtide vahel (joonisel 2 tähisega X) ja on ümbritsetud kuue sfääriga (kolm kummalgi pinnal) igas regulaarse oktaedri nurgas ja seega kutsutakse neid „oktaedrilisteks tühimikeks“. Need tühimikud asetsevad vertikaalselt üksteise peal, moodustades pikki kanaleid või tulpasid c-telje suunas läbi kogu struktuuri ning soodustavad ionjuhtivust.

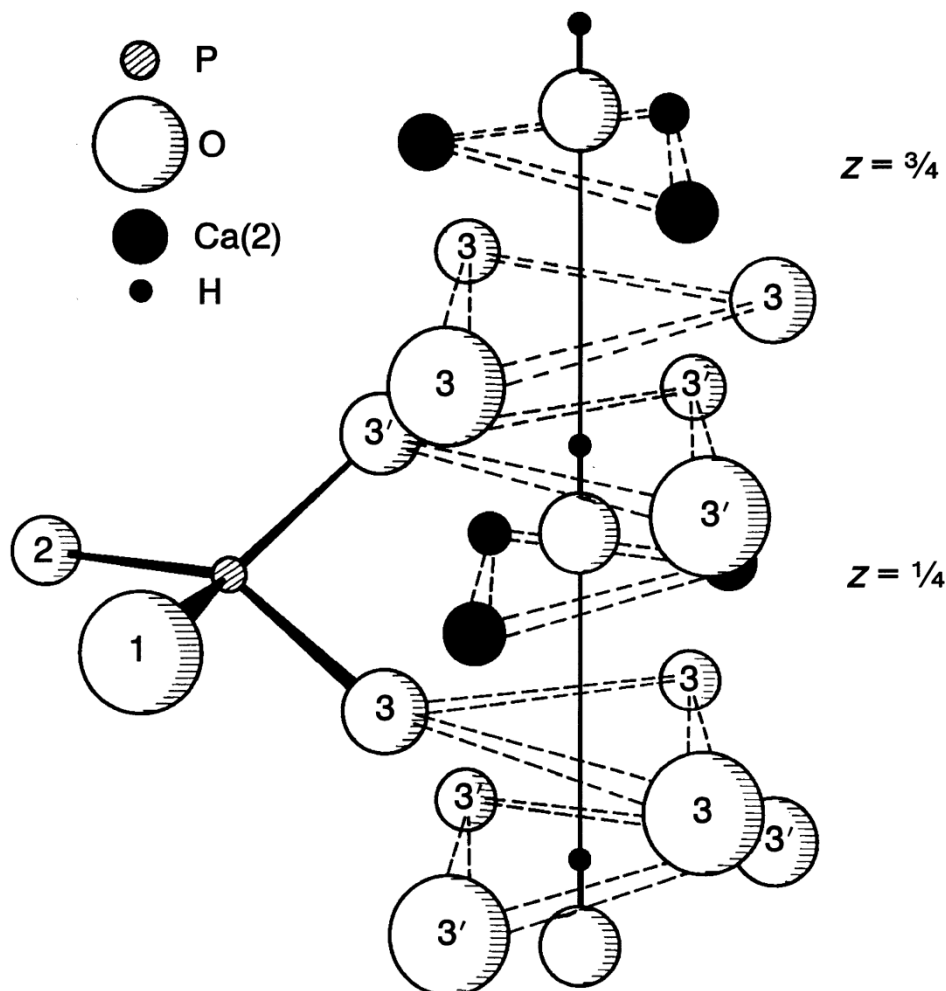
Ühikrakk hcp struktuuris (joonis 2) omab sfääre (●) selle igas nurgas ($z_{\text{hcp}}=0$ ja $z_{\text{hcp}}=1$), üks asub raku sees ($z_{\text{hcp}}=1/2$) ja oktaedrilised tühimikud on (X) kaugustel $z_{\text{hcp}}=1/4$ ja $3/4$. Seega hcp ühikrakk koosneb kahest sfäärist ja kahest oktaedrilisest tühimikust. Kuna apatiidi elementaarrakk koosneb kuuest PO_4^{3-} ionist on meil vaja kokku kolme hcp ühikrakku, et teda täpselt kirjeldada (joonis 3). Sellest järelduvalt on ühes apatiidi rakus kuus oktaedrilist tühimikku. Apatiidi ühikrakus on peegeltasandid $z_{\text{ap}} = 1/4$ ja $3/4$ punktides, kuid puudu on mõned hcp sümmeetriaelemendid. Oktaedriliste tühimike koordinaadid (apatiidi rakus) on $0,0,0$; $0,0, 1/2$; $1/3, 2/3, 0$; $1/3, 2/3, 1/2$; $2/3, 1/3, 0$; ja $2/3, 1/3, 1/2$ (joonis 3).



Joonis 3 Heksagonaalse tihepakendatuse (paksemad jooned) suhe apatiidiga (pidevjooned) ühikrakus. Kuvatud on sfäärid (●) ja oktaedrilised augud (x) [5].

Esimesed kaks oktaedrilist tühimikku on apatiidis hõivatud X ionidega juhul, kui nad on väga suured (nt Br [7]). Väiksemad X ioonid, nt F, paiknevad asukohal $z = 1/4$, kuid vahepealsed ioonid nihkuvad mööda c-telge positsiooni $z = 1/2$ suunas. Alles jäänud neli oktaedrilist tühimikku täidetakse Ca(1) ionidega (tavaliselt $\sim 0.01 \text{ \AA}$ nihkega c-telje suunas). Nagu ka oktaedrilised tühimikud, mis annavad tulba kujulise struktuuri, nii moodustavad ka X ja Ca(1) ioonid pikki tulpasid. Tihtilugu kutsutakse Ca(1) positsioonis paiknevaid ioone kolumnaarseteks kaltsiumi ionideks. Seega on näha, et kahe X ja nelja Ca(1)iooni loomulik asetus kristallvõres tuleneb kuue PO_4^{3-}

iooni pakendatusest. Allesjäänud kuus $\text{Ca}(2)$ moodustavad kaks $\text{Ca}(2)$ kolmnurka (joonis 4) ümber c -telje keskendatud koordinaatidesse $0, 0, \frac{1}{4}$ ja $0, 0, \frac{1}{2}$ näiteks koos F-ioonidega nende keskmistes FAp puhul.



Joonis 4 Ionide paiknemised ümber c -telje suunalise kanali OHAp-is. Teistes apatiitides, näiteks fluorapatiidis asub F^- ioon $\text{Ca}(2)$ kolmnurga keskel, $z = \frac{1}{4}$, kuid Cl^- ioon paikneb sellest positsioonist kõrgemal (nagu ka OH^- ioon). Br^- paikneb oktaeedrilise tühimiku keskel $z = \frac{1}{2}$ [7].

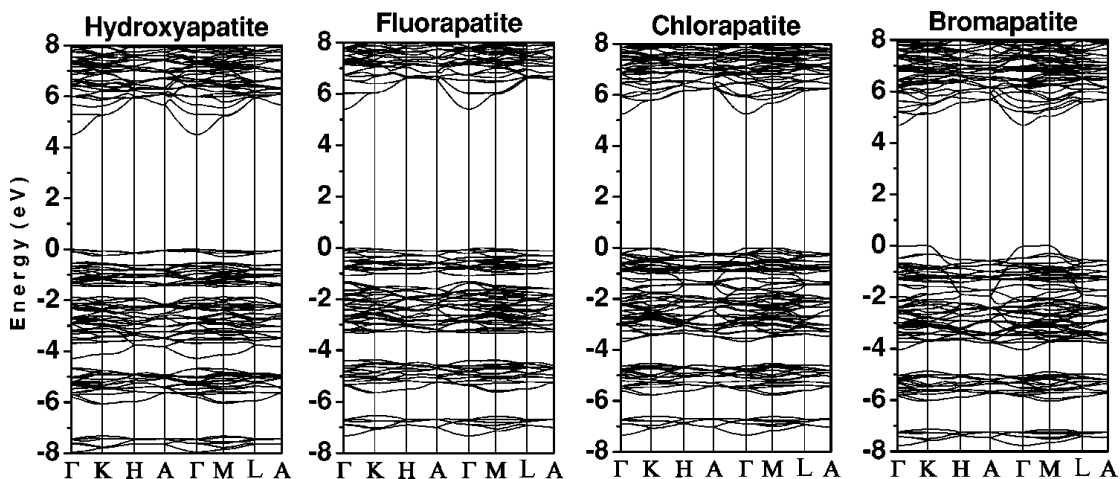
Nagu juba Beevers ja McIntyre [3] kirjeldasid paiknevad $\text{Ca}(2)$ ioonid tühimikes, mille moodustavad $\text{O}(3)$ aatomid samal joonel c -telje kanalitega. Detailsemad O aatomite ja PO_4^{3-} ionide paiknemised on näha joonisel 1. Eeldades, et hcp struktuur säilib, on võimalik esitada järgnevad trigonomeetrilised seosed: $\alpha_{hcp} = 2r$, $c_{hcp} = 8r/\sqrt{6}$ ja $\alpha_{hcp} = \sqrt{3}\alpha_{hcp}$, $c_{ap} = c_{hcp}$. Rakendades neid seoseid apatiidi ühikraku parameetritele saame, et apatiidi elementaarrakk on kolm korda suurema ruumalaga kui hcp rakk, nagu ka eeldatud.

Kui raadius on $r = 2,6 \text{ \AA}$, annavad eelnevad seosed apatiidi raku parameetriteks $a = 9,0067 \text{ \AA}$, $c = 8,4916 \text{ \AA}$ ja $a/c = 1,0607$. Vastavad näidud FAp puhul on $9,367 \text{ \AA}$, $6,884 \text{ \AA}$ ja $1,3607$. Fakt, et a/c on suurem FAp puhul näitab, et Ca^{2+} ja F^- ioonid on struktuuri välja venitanud rohkem tihepakendatud tasanditega paralleelselt kui nendega ristisuunas. See on ka oodatud tulemus, sest ei F ega ka $\text{Ca}(1)$ ioonid ei ole koordineeritud PO_4 sfääridega c -telje suunas ja seega nad venitavad a -telge rohkem kui c telge. Lisaks asetsevad $\text{Ca}(2)$ ioonid samas tasandis PO_4 sfääridega ning seega samuti suurema tõenäosusega paisuvad pigem a -telje kui c -telje suunas. Suurem paisumine a -telje suunas on kooskõlas eksperimentaalsete faktidega, kui Ca^{2+} või F^- ioonid asendada suuremate ionidega oktaeedrilises konfiguratsioonis nagu Ba^{2+} ($1,49 \text{ \AA}$) või Br^- ($1,82 \text{ \AA}$), siis kõige märkimisväärsim muutus võreparameetrites on a suurenemine. Teine võimalus on mõõta apatiidil PO_4^{3-} ionide pakendatuse kõrvalekallet hcp-st struktuurist, võrreldes nende suhtelisi P ionide positsioonide parameetreid. FAp-is paikneb fosfor ($0,3982, 0,3689, \frac{1}{4}$) positsioonil [8] mis on märkimisväärselt erinev sfääri (PO_4^{3-} iooni) keskpunktist hcp struktuuris ($\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$, viidates apatiidi rakule). Fosfori paiknemine on põhimõtteliselt sarnane ka teistes apatiitides. Materjalide modifitseerimise seisukohalt on oluline, et Ca^{2+} ioonid omavad kaks mitteekvivalentset positsiooni võres, kuhu on võimalik asendada katioon lisandeid.

2.1.2 Elektronstruktuurist

Rulis jt. [9] on läbiviinud ulatuslikud kvantmehhaanilised arvutused 4 erineva apatiidi jaoks (BrAp, ClAp, FAp, HAp) määraes kindlaks nende elektronstruktuuri, keemilise sideme tüübi ja optilised omadused. Seal on näidatud, et kõige madalama energiaga üleminekud on seotud PO_4 rühma energiaseisunditega HAp-s. HAp valentsitsoon on moodustunud P(2p, 3p, 3d) ja O(2s, 2p) seisunditest ning üleminekud Ca 3d seisunditesse juhtivustsooni põhja lähedal määravad keelutsooni laiuse. Joonisel 5 on näha erinevate apatiitide arvutatud tsoonistruktuurid. Oma struktuurilt on tulemused väga sarnased ja erinevad ainult keelutsooni laiuse ja valentsitsooni lae lameduse poolest. Keelutsooni laius ulatub 4.51 eV HAp kuni 5.47 eV FAp puhul. Töös näidati, et apatiitide keelutsooni laius väheneb kui c -teljel asuva aniooni mõõtmed suurenevad. Samuti on vaja meeles pidada, et LDA (Local Density Approximation) teooria üldiselt alahindab tõelist keelutsooni laiust ja seega võivad reaalselt mõõdetud väärtused olla mõnevõrra suuremad kui on arvutatud. Oluline on märkida, et HAp

juures leiti valentsitsooni seisundites keelupilu, mis võiks kajastuda ka eksperimentaalsetes mõõtmistes. See võiks olla tingitud c -teljel asendatava iooni suurusel ja kujust ning näitab, et nende asendamisega on võimalik olulisel määral mõjutada tsoonistruktuuri (sh keelutsooni laiust).



Joonis 5 HAp, FAp, ClAp ja BrAp tsoonistruktuuri arvutused [9].

2.2 Sünteesi võimalused

2.2.1 Bioloogiline teke

Bioloogilistes süsteemides moodustub hüdroksiapatiit kaltsiumfosfaadi mineraliseerumisega. Kuidas täpselt apatiit nt luudes moodustub on vaatamata pikaajalistele uuringutele ikka veel vaieldav. Tõenäoliselt on täpsem kirjeldus sellest protsessist Helut Cölfen-i ülevaate artiklis [10]. Apatiidi moodustumise simuleeritud kehavedelikus (SBF – simulated body fluid) võib jagada viieks etapiks. Protsessi alguses on lahuses nukleatsiooniklastrite kogumid tasakaalus ionidega. Klastrid difundeeruvad aeglaselt pindadele, kus nukleatsioonitsentritel leiab aset apatiidi lähteosakeste teke. Järgmises etapis algab pinna lähedane amorfsete sfääriliste osakeste nukleatsioon ja viimases etapis toimub pinna poolt tingitud amorfsete osakeste kristallisatsioon. Looduses võib selleks kristallisatsiooni juhtivaks pinnaks olla kollageeni fiibrid, millede vahele tekkivate apatiidi kristallidega moodustub tugev komposiit – luu. Samuti võib apatiidi moodustumise esile kutsuda ka keemiliselt töödeldud implantaadi pind, mille tagajärjel paraneb oluliselt selle biosobivus, implantaadi püsivus ning ka seostumise tugevus ühejäänud organismiga. Hetkel ei ole veel inimkonna tehnoloogiline areng niikaugel, et kasutada evolutsioonikäigus arenenud täiuslikke bioloogilisi protsesse.

2.2.2 Lahusest sadestamine

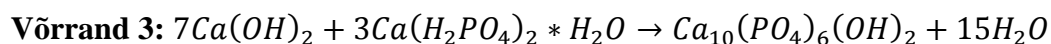
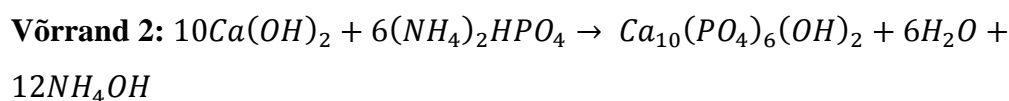
Laialt levinud ja laialdaselt uuritud tehnika HAp sünteesiks on lahusest sadestamine. Seda tehnikat nimetatakse ka märjaks sadestamiseks või keemiliseks sadestamiseks. Võrreldes teiste sünteesidega on lahusest sadestamine kõige populaarsem viis HAp valmistamiseks. Seda seetõttu, et nii saab võrdlemisi suuri HAp koguseid valmistada ilma orgaaniliste lahustite abita ja väga mõõduka hinnaga, mis on oluline tootmistehnoloogiates [11].

Yagai ja Aoki olid esimesed, kes pakkusid sadestamisreaktsiooni HAp-i sünteesiks (vaata Bouyer jt. [12]). Selle reaktsiooni lähteaineteks on kaltsiumhüdroksiid $[Ca(OH)_2]$ ja ortofosforhape $[H_3PO_4]$. Ainus selle reaktsiooni (võrrand 1) kõrvalprodukt on vesi ja reaktsioonis ei osale ühtegi võõrast elementi, mis võiks tulemuse puhtust kahjustada.



HAp-i osakeste kuju, suurus ja pindala on selle sünteesi puhul väga tundlikud ortofosforhappe lisamise kiirusele ja on tugevalt seotud lahuse pH-ga, mis saavutatakse reaktsiooni lõpus, sõltudes samuti suspensiooni stabiilsusest. Reaktsioonikeskkonna temperatuur määrab kas sünteetilised HAp-i kristallid on mono- või polükristallid. Kui süntees viiakse läbi madalal temperatuuril ($< 60^\circ C$), siis on tulemiks monokristallid [13].

Santos jt. [11] mainis veel kahte reaktsiooni HAp-i sünteesiks kasutades sadestamistehnikat. Ühes neis kasutati lähteainetena ammooniumfosfaati $[(NH_4)_2HPO_4]$ ja $Ca(OH)_2$ (võrrand 2). Ning teises reaktsioonis olid lähtematerjalideks kaltsium divesinikfosfaat $[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O]$ ja $Ca(OH)_2$ (võrrand 3). Mõlema reaktsiooni puhul jälgiti pH-d, kuid seda ei korrigeeritud. Esimene reaktsioon toimus $40^\circ C$ juures ja teine süntees viidi läbi toatemperatuuril. Kõrgemat temperatuuri kasutati HAp-i moodustumise reaktsiooni kineetika parendamiseks ja $Ca(OH)_2$ lahustuvuse suurendamiseks, kuigi HApi sadestumine toimus ka toatemperatuuril.



Sünteesilisi HAp nanoosakesi saab valmistada sadestamise tehnikaga segamise abil hoides lahust toatemperatuuril ja pH-d 10 juures, nagu kirjeldati töös Manuel *et al.* [14]. H_3PO_4 lisati $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hulka kuni saavutati suhe $\text{Ca/P} = 1,67$. Kristallisatsioon algas peale NH_4OH lisamist. Kristalle kasvatati 24 tundi ja seejärel lõõmutati 1000°C juures 1 tund.

2.2.3 Põletusreaktsioon

Põletusreaktsioon [15] on oluline meetod keraamikate, katalüsaatorite, komposiitide, sulamite, intermetallide ja nanomaterjalide sünteesiks. Põletusreaktsioonis kasutatakse materjalide tootmiseks eksotermilist redoks-reaktsiooni (reduitseerimine-oksüdeerimine või elektroni ülekande). Sõltuvalt reaktantide iseloomust, kas elemendid või ühendid, ning nende eksotermilisusest, võib eristada järgmisi põletusreaktsioone:

- iseleviv kõrgetemperatuurne süntees;
- madalatemperatuurne põlemisreaktsioon,
- lahuse põlemisreaktsioon,
- gel põlemine,
- sol-gel põlemine,
- emulsioonpõlemine,
- mahupõlemine (termiline plahvatus) jt.

Põlemisreaktsiooni protsesse iseloomustab kõrge temperatuur, kiire temperatuuri kasv ja lühike reaktsiooni kestus. Need tunnused muudavad põlemisreaktsiooni atraktiivseks meetodiks, et toota tehnoloogiliselt kasulikke materjale madalama hinnaga kui harilikud keraamikate tootmisprotsessid seda võimaldavad. Järgnevalt toon välja veel mõned põlemisreaktsiooni kasulikud omadused.

- (i) Kasutakse võrdlemisi lihtsat aparatuuri.
- (ii) Valmistakse kõrge puhtusega lõpp-produkte.
- (iii) Stabiliseeritakse metastabiilseid faase.
- (iv) Võimaldab saada peaaegu igasuguse kristalliitide suuruse ja kujugaprodukte.

2.2.4 Tahkefaasireaktsioon

Põlemisreaktsioonid saab jagada kaheks suureks grupiks. Üheks neist on tahkefaasi põlemisreaktsioonid, kus nii lähteaine, vaheproduktid kui lõpptulem on tahkes faasis. Lähteained pressitakse kokku tabletiks, tavaliselt silindrikujuliseks. Seejärel tabletti süüdatakse kasutades selleks välist energiaallikat (nt magnet- ja elektrivälja, laserit või mikrolaineid) kas lokaalselt või ühtlaselt kogu objektile, misjärel käivitub eksotermiline reaktsioon. Lokaalse süttimise jaoks peab reaktsioon olema väga eksotermiline ($\Delta H \sim 40$ kcal/mol või 16800 J/mol) ning reaktsioon peab andma põlemisel rohkem sooja kui seda hajub. Vastasel korral toimub kustumine ja reaktsioon ei ole iseleviv. Lokaalse süttimise eripäraks on kuum põlemislaine (2000-4000K), mis levib läbi kogu heterogeense reaktantide segu andes tulemiks soovitud kondenseeritud produkti. Homogeense süttimise korral kuumutatakse tabletti ühtlaselt kuni reaktsioon käivitub korraga üle kogu ruumala. Viimane moodus on sobilikum nõrgalt eksotermilistele reaktsioonidele, mida on vaja aktiveerida läbi eelkuumutuse või elektrivälja abil.

2.2.4 Vedelikfaasireaktsioon

Vedelikfaasireaktsioon on tahkefaasireaktsioonist oluliselt uudsem sünteesi meetod, mida kasutasid esmakordselt Kingsley ja Patil [16]. Tegemist on mitmekülgse, lihtsa ja kiire protsessiga, mis lubab efektiivselt sünteesida erinevaid nanosuures materjale [17]. See protsess hõlmab iselevivat reaktsiooni homogeenses erinevate oksüdeerijate (nt metalli nitraadid) ja kütuste (nagu näiteks urea, glütsiin, hüdrasiidid) segus. Olenevalt prekursorite tüübist ja ka läbiviimise konditsioonist võib vedelikfaasireaktsioon toimuda kas korraga terves ruumalas või kiht-kihi haaval. See meetod mitte ainult ei võimalda toota nanosuures puhtaid oksiide, vaid lubab ka ühtlaselt meie lõpp-produkti dopeerida (näiteks erinevate haruldaste muldmetallidega) ühes etapis.

Nitraadi lahused tavaliselt lagunevad temperatuuridel alla 700 °C, mille tagajärjel tekivad gaasid nagu näiteks NO₂, NO ja N₂O₅ [18]. Urea laguneb biureediks H₂NC(O)NHC(O)NH₂, tsüanuurhappeks (HCNO)₃ ja ammoniaagiks, kui teda kuumutada ligikaudu 200 °C juurde [18,19]. Biureet ise laguneb edasi umbes 300 °C juures. Seega metallide nitraatide ja urea vesilahuste segus on oodatavad gaasilise lagunemise produktid NH₃ ja HCNO. See gaasiline segu süttib iseeneselikult

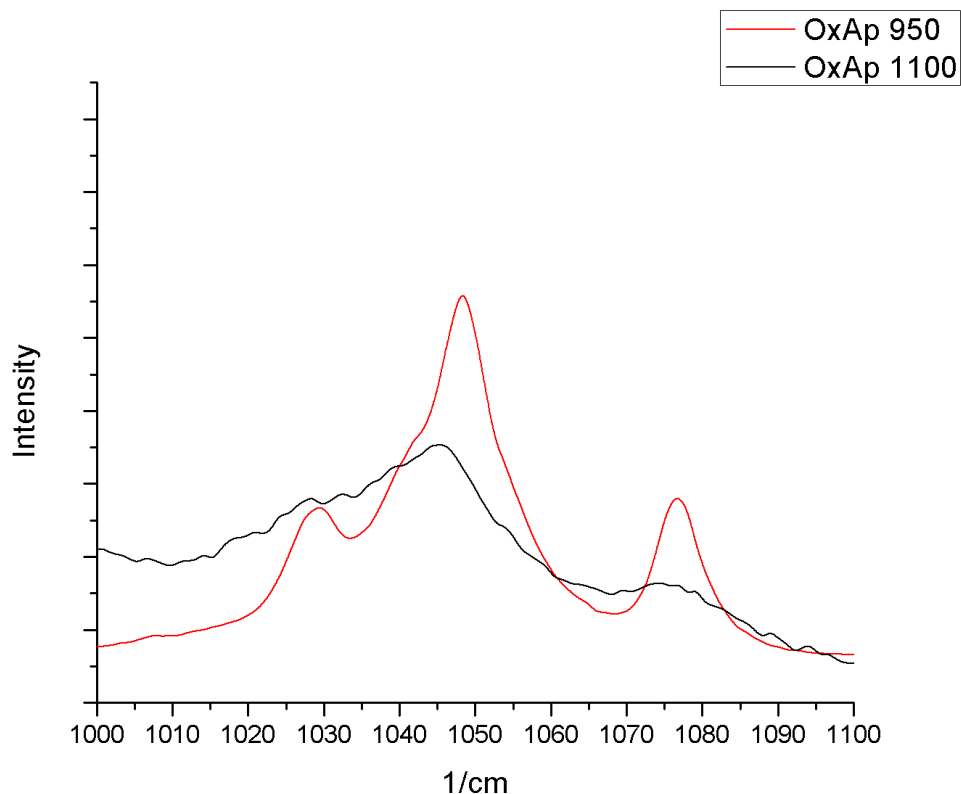
(detoneerub), kui temperatuur läheneb 500 °C-le [19]. Iseleviva põlemise tagajärjel saame homogeense ja nanomõõtmelise pulbri.

3. Uuritavate objektide süntees ja nende karakteriseerimine

3.1 Uuritavate objektide süntees ja ettevalmistamine uuringuteks

HAp proovide valmistamisel kasutati kommertsiaalselt saadavat pulbrit, Sigma-Aldrich, 99,999% puhtusega. Karakteriseerimisteks vajaliku käsitletavuse saamiseks pressiti pulber tablettideks rõhuga 12 kp/cm^2 (kp – kilopond) ja paagutati õhu käes 1100°C juures 2 tundi. Keskmise tableti paksus tuli 1,5 mm. Kasutades oluliselt suuremat rõhku (60 kp/cm^2) saime tihedama tableti, kuid ahju kuumutustsükli lõpuks olid tabletid lõhenenud. See võis olla tingitud apatiidi väga väikese soojusjuhtivuse poolt põhjustatud sisepingetest ning järjest kasvav sisepinge lõpuks purustas tableti. Üks olulisemaid apatiidi derivaate on nn fluorapatiit (FAp), kus OH^- ioon on asendatud F^- iooniga. FAp keraamika süntees viidi läbi töös [22] pakutud skeemi kohaselt kasutades tahkefaasireaktsiooni β -trikaltsiumfosfaadi ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ja CaF_2 vahel. Süntees toimus 1300°C juures inertses atmosfääris (Ar) 5 tunni jooksul. Uurimiseks vajalikud FAp-i tabletid valmistati analoogselt eespool tooduga.

Töodes [20,21] viidati võimalusele, et teatud tingimustel võib HAp struktuuris OH^- ioon olla asendatav hapniku ionidega (O^{2-} ja O_2^{2-}) ja moodustuda nn oksüapatiit (OxAp). Antud töös kasutasime oksüapatiidi sünteesimiseks pressitud HAp tableti termilist töötlust 3 tunni jooksul hapniku keskkonnas. Oma katsetes kasutasime kahte temperatuuri 1100°C ja 950°C . Hilisem analüüs Raman spektroskoopia abil näitas, et hapniku atmosfääris algab 1100°C juures juba apatiidi lagunemine (vt joonis 6). Seda tõendab PO_4 rühma võnkumistest tingitud Ramani ribade kadumine. Edaspidi kasutasime katseobjektidena, vaid 950°C juures sünteesitud OxAp proove.

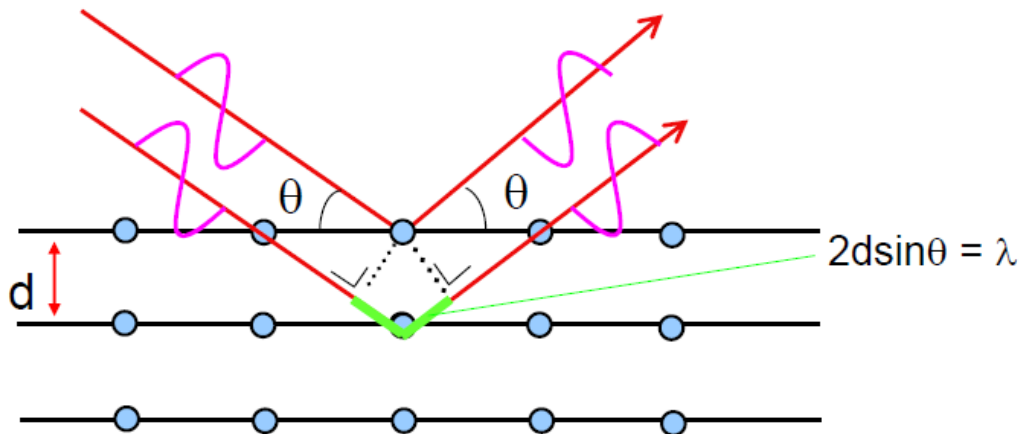


Joonis 6 Antud Raman spektrid näitavad, et hapniku atmosfääris toimub 1100 °C juures apatiidi lagunemine (must) – Raman jooned laienevad ja intensiivsused vähenevad. 950 °C juures töödeldud proovil (punane) pole võrreldes esialgse HAp spektriga muutusi märgata (vt joonis 10 allpool).

3.2 Röntgendifraktsioon

Röntgendifraktsioon on väga laialdaselt kasutatav kristalliliste ainete struktuurse karakteriseerimise meetod. Meetodi põhimõte seisneb monokromaatse röntgenkiirguse hajumises ainelt. Teatud omavahel võrdsete pealelangemis- ja peegeldamisnurkade suhtes saame hajunud kiirguse intensiivsuse maksimumid, mida nimetatakse refleksideks. Nendele vastab teatud geomeetiline asetus (Joonis 7), kus kahe paralleelse pealelangeva kiire teepikkused erinevad üksteisest täisarv kordse lainepikkuse võrra.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Braggi valem}$$

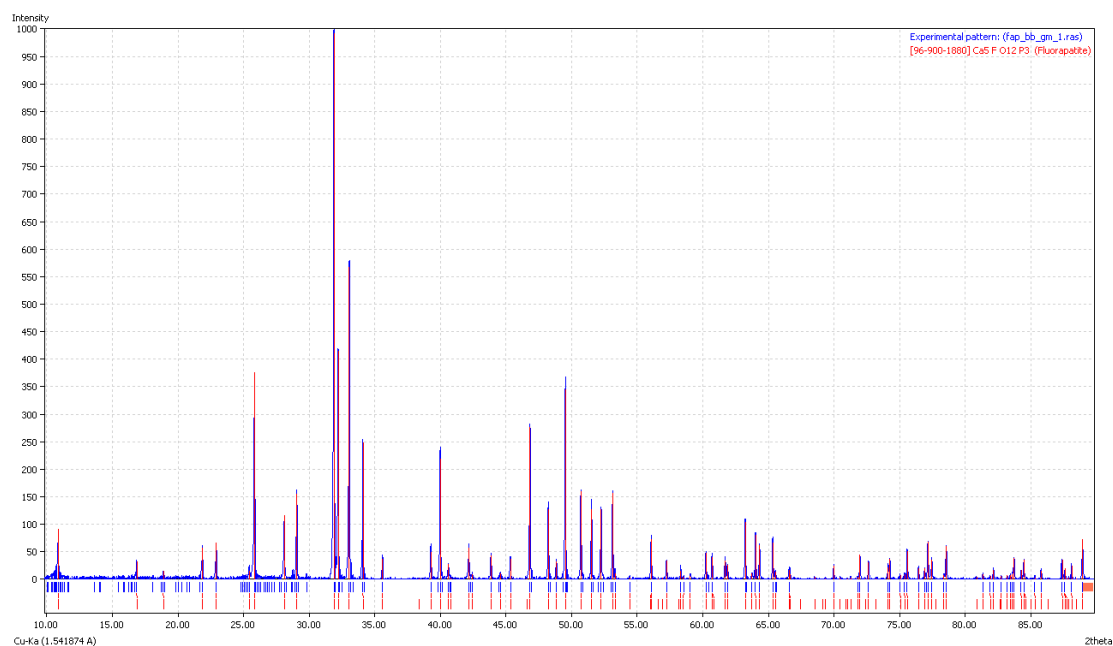


Joonis 7 Braggi seadus: aine pinnale võre konstandiga d langeb valgus nurga θ all. Kahelt erinevalt tasandilt peegeldunud kiire vahel toimub konstruktiivne interferents, kui on täidetud kiirguse lainepikkuse λ ja langemisnurga θ vahel seos $2d\sin\theta = n\lambda$.

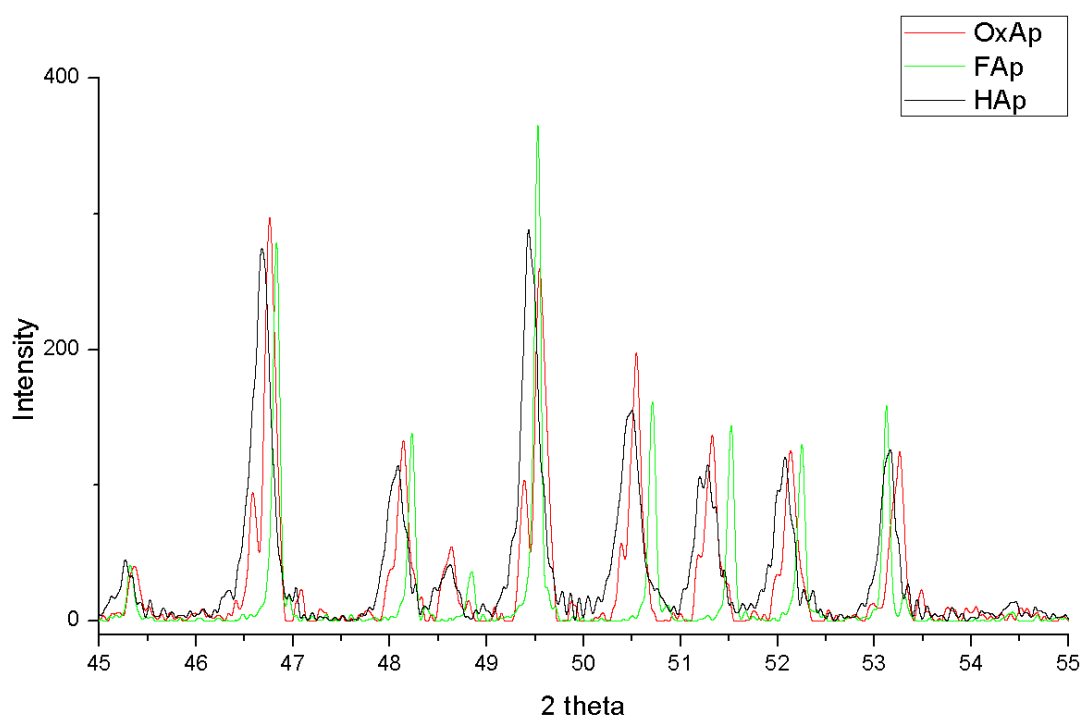
Mõõtmised toimusid Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis kasutades moodsat Rigaku Smartlab difraktomeetrit. Röntgenallikana kasutati pöörlevat vasest anoodi, võimsusega 9 kW (45 kV, 200 mA) ning difraktogramm mõõdeti kasutades Bragg-Brentano geomeetriat. Saadud tulemused FAp jaoks on esitatud joonisel 8 ja kõikide objektide detailne võrdlus on toodud joonisel 9.

Faasianalüüs teostati kasutades Crystal Impacti MATCH! nimelist pulberdifraktsiooni faasituvastuse tarkvara testversiooni. Võrreldes paljude vabavaraliste ja väga võimekate tarkvaralahendustega hiilgab MATCH! oma kasutajasõbralikkusega ja intuiitiivsusega.

Nii FAp-i kui ka HAp-i difraktogrammide detailne analüüs kinnitas, et tegemist on faasipuhaste materjalidega, mis sobivad edasisteks luminescentsuuringuteks.



Joonis 8 FAP difraktogramm



Joonis 9 XRD difraktogramm, OH^- asendamisel F^- ioniga toimub struktuuri kokkutõmbumine, mis avaldub maksimumide nihkes. Samuti on näha O^{2-} ionide sisestamisel HApi tekkivad difraktogrammi dubletid.

Kuigi programmi MATCH! automaatne faasianalüüs näitas OxAp difraktogrammi puhul sobivaimaks faasiks HAp, ilmnes spektri lähemal uurimisel (joonis 9), et jooned omavad dublett-struktuuri, mida on töös [21] seostatud OxAp tekkega. See tähendab,

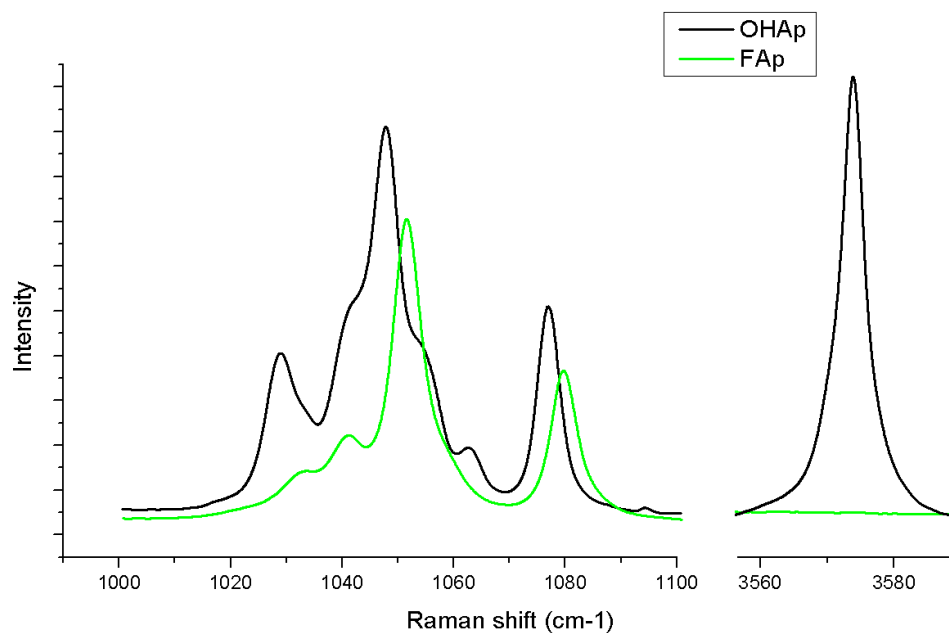
et meie poolt läbiviidud termilisel töötlusel hapniku atmosfääris on HAp struktuuris toimunud osaline OH^- iooni asendamine hapniku ionidega. Nii nagu järeldati ka töös [22], on tõenäoline, et OxAp transformeerub niiskust sisaldava õhu käes säilitamisel tagasi HAp-ks, kuid nagu näitasid meie röntgendifraktsiooni ja ka hilisemad luminesentsi mõõtmised, on see protsess toatemperatuuril piisavalt aeglane (vt allpool).

3.3 Mikro-Raman spektroskoopia karakteriserimismeetodina

Raman spektroskoopia põhimõte on registreerida uuritavalt ainelt hajunud valguse spektraalkoostist. Enamik proovile peale langevast valgusest hajub elastselt (st hajunud footonite sagedus, energia ei muutu). Kuid vaatamata väikesele tõenäosusele, hajub osa valgust ikkagi mitteelastselt, ehk footonite energia muutub tänu vastasmõjule kristallvõre võnkumistega. Analüüsides seda energia muutust saame informatsiooni aine kristallvõre võnkumiste kohta: $\Omega_{(\text{võnkumine})} = \nu_{(\text{laser})} - \nu_{(\text{Raman})}$. Kui antud vahe on positiivne, nimetatakse seda Stokes-i protsessiks, kui aga negatiivne siis anti-Stokes protsessiks.

Raman hajumise mõõtmised viidi läbi Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis kasutades Reinshaw inVia micro-Raman mõõteseadet. Mõõtmisel kasutati laservalgusallikat lainepikkusega 514 nm

- Võimsus 100% (~30 mW)
- Ruumiline lahutus ~1 μm .



Joonis 10 Raman spektrite võrdlus OHAp (must joon) ja FAp (roheline joon) vahel. Piirkonnas 1000-1100 cm^{-1} paiknevad PO_4 rühma võnked ja 3574 cm^{-1} juures OH^- rühma võnkumine.

Joonisel 10 kujutatud spektri osal vahemikus 1000-1100 cm^{-1} asuvad HAp-i PO_4 rühma kolmekordselt kordunud asümmeetrilised võnkumised (maksimumid 1030, 1046, 1054 ja 1076 cm^{-1} juures) [23-26]. Nagu töös [27] oli näidatud, on nende maksimumide muutused heaks (ja eksperimentaalselt lihtsaks) indikaatoriks tegemaks vahet HAp ja FAp kristallstruktuuril, kuna PO_4 tetraeedri mõõdud (ja seega ka võnkesagedused) on nendel kahel apatiidil veidi erinevad. Joonisel 10 on näidatud ka meie FAp proovilt saadud Raman spekter (roheline joon), mis langeb kokku töös [27] esitatud tulemusega. Lisaks sellele on joonisel 10 toodud meie HAp proovilt mõõdetud OH^- ionile iseloomulik võnkumise Raman maksimum (3574 cm^{-1}) [25, 28], mis puudub FAp proovil. Uuring kinnitab seega, et meie poolt sünteesitud FAp proovis puuduvad OH^- ionid.

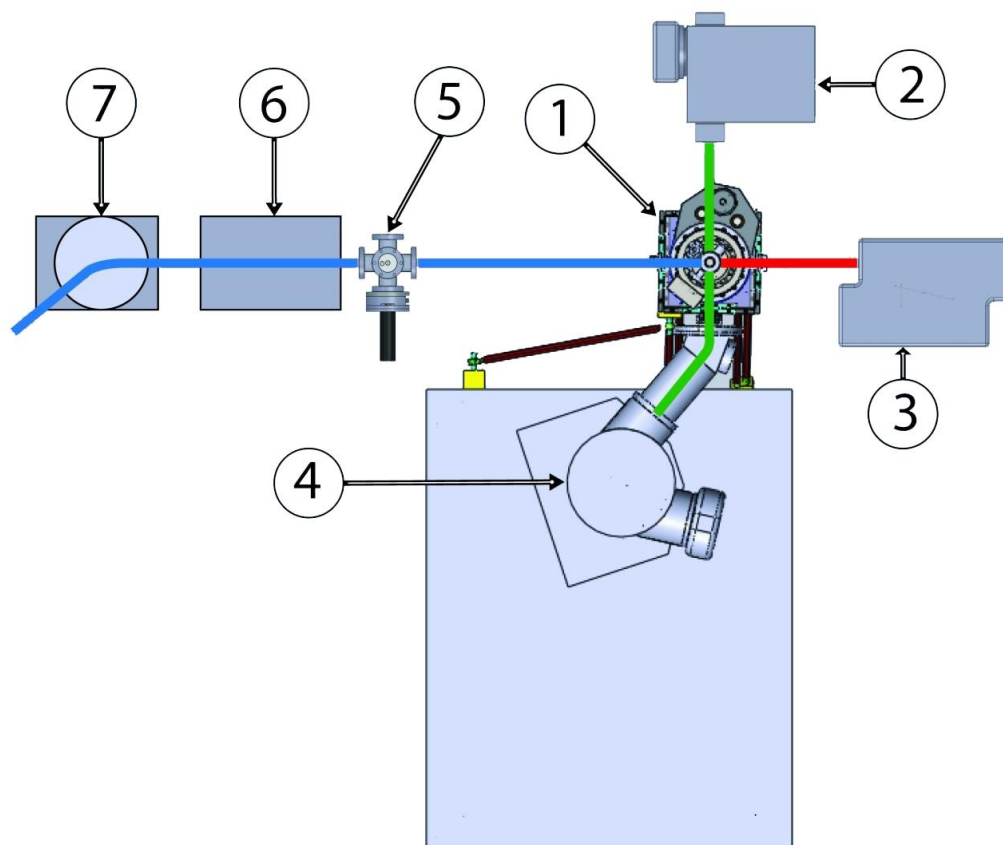
4. Fotoluminestsentsi eksperimentide tulemused ja arutelu

4.1 Fotoluminestsentsi mõõtmised sünkrotronkiirguse kasutamise (FINEST ja SUPERLUMI)

Isolaatormaterjalide (st laia keelutsooniga ühendite) omaergastuste fotoluminestsentsi uuringuteks on eelkõige vaja intensiivset luminestsentsi ergastusallikat footonite energiaga, mis ületaks nende keelutsooni energeetilise laiuse, st olenevalt ühendist ja ülesandest, kataks piirkonna $\sim 3\text{--}11\text{ eV}$, ning omaks seejuures pidevat spektrit. Selleks on ideaalselt sobivad kaasaegsed sünkrotronkiirguse allikad. Antud töö käigus oli uuringute teostamiseks võimalik kasutada kahte erinevatel sünkrotronidel paiknevat seadmekompleksi – FINEST ja SUPERLUMI.

FINEST kiirekanal asub Rootsis, MAX-Lab laboratooriumi sünkrotronil MAX-III. Kiirguse allikaks olev undulaator tekitab footoneid energiavahemikus 4,5 kuni 50 eV. Tegemist on APPLE II tüüpi undulaatoriga, millega on võimalik genereerida nii lineaarselt kui elliptiliselt polariseeritud kiirgust vaakumultaviolet (VUV) piirkonnas. Ergastava kiirguse energia selekteeritakse firma Bestec'i poolt loodud Eagle tüüpi normaallangemisega võremonokromaatoris (6.65 m, $E/\Delta E \sim 100\,000$), kust edasi liigub valgus minu bakalaureuse töö käigus valminud kõrgvaakumsüsteemiga varustatud eksperimentaaljaama (Joonis 11). See koosneb ergastavate footonite voo mõõtmise sõlmest (nr 5 joonisel 11) (VUV kiirgus konverteeritakse naatrium salitsülaadiga), objektihoidjaga heeliumi läbivooluga krüostaadist (nr 1) ja objektikambrit kolmest suunast ümbritsevatest spektraalseadmetest. Objekti asendit saab reguleerida neljateljelise minu poolt konstrueeritud manipulaatoriga. Uuritavalt proovilt väljunud kiirguse mõõtmiseks on paigaldatud kaks monokromaatorit. Üks katab VUV spektripiirkonna (30-550nm), McPherson 234/302 VM (nr 4), ja teine, Acton Research Corporation SpectraPro-2300i (nr 2), nn UV-VIS tööpiirkonna (185 – 1400 nm). Mõlemad monokromaatorid on varustatud nii tundlike CCD-ga vastuvõtjate kui ka fotokordistitega. Mõõtmisi juhitakse ja tulemused kogutakse Labview keskkonnas loodud tarkvaraga. Lisaks saab fotostimuleeritud luminestsentsi eksperimendiks paigaldada selektiivset pikalainelist stimulatsiooni võimaldava monokromaatori (nr 3) koos pidevspektriga lambiga. Joonisel 11 on veel näha veel

kiirekanali viimane fokuseeriv peegel (nr 7) ja diferentsiaal-pumpamise sõlm (nr 6) gaasfaasi eksperimentideks.



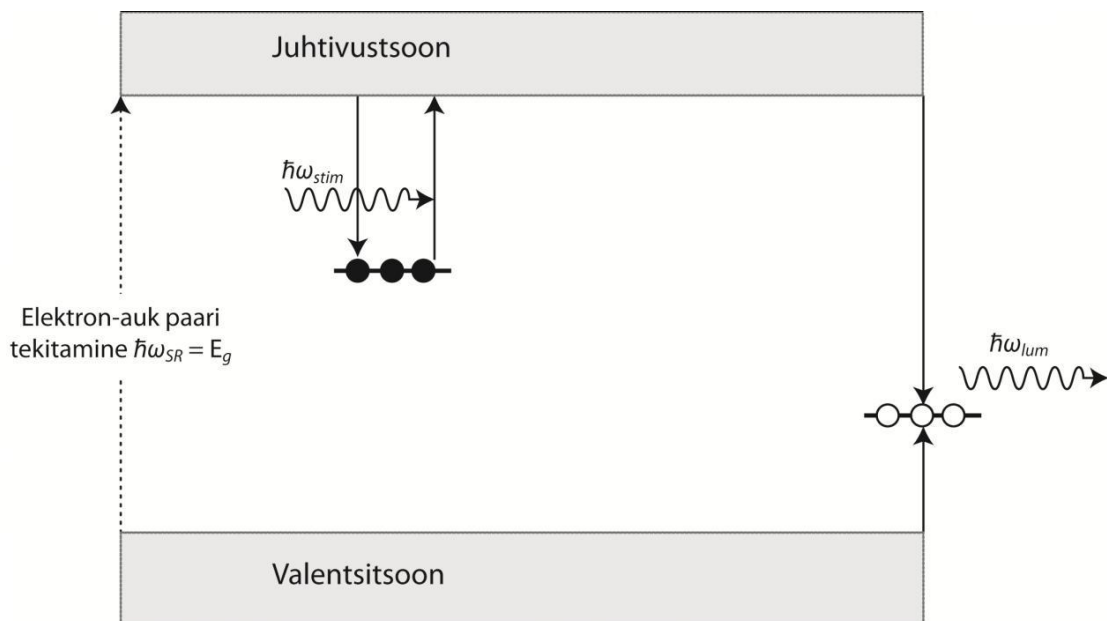
Joonis 11 Eksperimendikompleksi põhimõtteline skeem. 1 – uuritava objekti kamber (4D manipulaatoriga kriiostaat), 2 – UV-VIS monokromaator (SpectraPro-2300i), 3 – fotostimulatsiooniks kasutatav monokromaator (vt allpool), 4 – vaakum-monokromaator (McPherson 234/302 VM), 5 – pealelangeva footonite voo mõõtmise sõlm, 6 – diferentsiaal-pumpamise sõlm, 7 – fokuseeriva toroidpeegli sõlm. Sinisega on tähistatud sünkrotronkiirgus, rohelisega luminesstsents ja punasega fotostimulatsioon.

SUPERLUMI [29] on pika ajalooega kiirekanal HASYLAB sünkrotronkiirguse laboris Saksamaal, Hamburgis paiknevas teadusasutuses DESY. Valguse allikaks olev DORIS III sünkrotron on impulss-kiirgusallikas, mille ajaline intervall kahe impulsi vahel on 192 või 96 ns (5 või 10 positronide salka ringis). Seetõttu on SUPERLUMI's võimalik uurida ainult sellise elueaga luminesstsentsi kineetikat, mis on oluliselt väiksem kui 192 ns. Sünkrotronist tulev kiirgus monokromatiseeritakse selles 2-meetrise vaakum-monokromaatoriga. Meie eksperimentides oli kasutuses selle $\text{Al}+\text{MgF}_2$ kattega võre tööpiirkonnaga $\sim 4\text{--}20$ eV ja tüüpilise lahutusega ~ 0.3 nm.

Kiirgus detekteeriti, nagu ka FINEST eksperimendi käigus, kasutades Acton Research Corporation SpectraPro-2300i monokromaatorit kas Princeton Instrument CCD või Hamamatsu R6358R fotokordisti abil. Spektrid normaliseeriti sünkrotronkiirguse kvantintensiivsusega kasutades selleks naatriumsalitsülaati, nagu ka MAX-labi FINEST mõõtejaama puhulgi. Erinevus on selles, et FINEST-l toimub koguaeg kahekanaliline mõõtmine (signaal ja tugisignaal), kuid SUPERLUMI-l registreeritakse see enamasti ükskord kogu mõõteperioodi kestel.

4.2 Keelutsooni laiuse määramine kasutades fotostimuleeritud luminesentsi meetodit

Fotostimuleeritud luminesentsi saab aines tekkida tänu elektronide ja/või aukude lõksude ning rekombinatsioonluminesentsi tsentrite olemasolule. Elektron-auk paaride lõksustumiseks on üldjuhul vajalik ka uuritava proovi jahutamine kriiotemperatuurideni, et termilised protsessid neid sealt ei vabastaks. Protsess koosneb neljast etapist (vt mudelit joonisel 12). Kõigepealt tekitatakse piisavalt kõrge energiaga footonitega ($\hbar\omega_{SR} = E_g$) vabu elektrone ja auke, mis lõksustuvad kristallvõre defektidel või lisanditsentritel. Nende vabastamiseks kiiritatakse proovi stimuleeriva valgusega $\hbar\omega_{stim}$, mille tagajärjel vabad laengukandjad rekombineeruvad luminesentsi tsentritel ning materjalist väljuvad tekkinud footonid. Muutes samm-sammult ergastavate footonite energiat $\hbar\omega_{SR}$ ja kiiritades uuritavat proovi igas punktis ühesuguse doosiga (mida mõõdab pealelangeva footonite voo mõõtmise sõlm), saab määrata elektron-auk paaride tekke läveenergia ja sellega ka uuritava aine keelutsooni laiuse (E_g). Oluline on rõhutada, et mõõtmist alustakse väiksematelt energiatelt, et vältida lõksude tahtmatut asustamist laengukandjatega, mis halvendavad kasuliku signaali ja fooni suhet.



Joonis 12 Mudel kujutamaks fotostimuleeritud luminesentsi teket

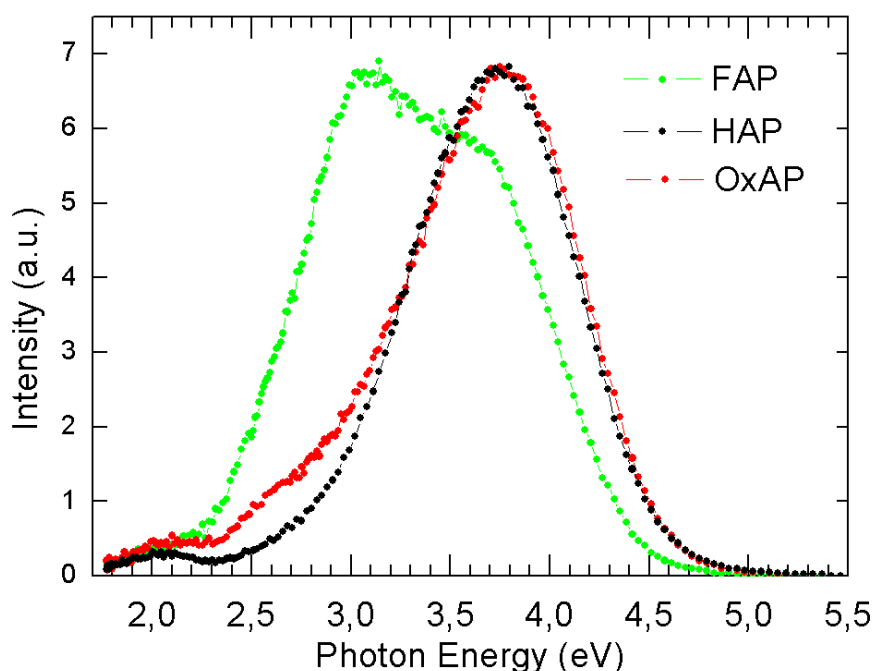
4.3 Apatiidi omaergastuste luminesentsuuringud

Apatiidid on hästi tuntud luminesentslampide fosfoormaterjalidena juba aastast 1942 [30]. Mangaaniga ja antimoniga dopeeritud küllaltki keerulise koostisega apatiitühend – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2 : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) – mida sageli on nimetatud ka halofosfaadiks, on tänaseni kasutuses paljudes nn päevavalguslampides, kus lisanditega seotud kiirgusribad katavad praktiliselt kogu nähtava spektripiirkonna ja tagavad sellega silmale tajutava valge valguse. Vaatamata rohketele rakendusvõimalustele valgustkiirgavates seadmetes, on mõned apatiitide põhilised optilised parameetrid jäänud määramata või uuritud ebapiisavalt. Meie andmetel vajab isegi selline füüsikaline suurus nagu HAp-i keelutsooni laius täpsustamist. Põhiliseks takistuseks on seejuures piisava suurusega apatiitide monokristallide kasvatamise keerukus (vt [31] ja seal olevad viited), mida saaks kasutada neeldumis- ja peegeldusspektrite mõõtmiseks. Hiljuti avaldatud töös [32], kus määrati keelutsooni alampiir ($E_g \geq 6$ eV), kasutati pulbrilistelt katseobjektidelt difuusse peegelduse meetodikat. Minu bakalaureuse töö käigus konstrueeritud seadmel õnnestus meil rakendada fotostimuleeritud luminesentsi meetodit, mis sobib hästi ka pulbriliste ja keraamiliste objektide puhul. Esialgsed bakalaureuse töö raames läbiviidud

testmõõtmised andsid HAp-i keelutsooni laiuseks $\sim 7,5$ eV, mida käesoleva töö raames on täpsustatud. Varasemate hambaemali ja HAp kilede luminesentsuuringute alusel VUV sünkrotronkiirgusega on hinnatud keelutsooni laiuseks 8 eV [33].

Kiirgusspektrid

Joonisel 13 on kujutatud meie katseobjektidelt (HAp, OxAp ja FAp) eksperimentide käigus SUPERLUMI-1 mõõdetud kiirgusspektrid temperatuuril 10 K ergastades 8,6 eV footonitega. Luminesentsspekter on mitteelementaarne ja koosneb mitmest laiaast kattuvast kiirgusribast. HAp ja OxAp maksimum asub 3,75 ning FAp puhul 3,1 eV juures. Enamus tekkinud intensiivsest kiirgusest paikneb neis ühendites UV piirkonnas. Me võime seda seostada väikese raadiusega nn Frenkeli tüüpi eksitonide kiirgusliku lagunemisega, mis on lokaliseerunud PO_4 oksüanioonidele, analoogselt varasematele uuringutele volframaatides [34] või teistes ühendites, mis sisaldavad keerukaid oksüanioone (nt ZrO_3 , CeO_3 , SO_4 , WO_4 , PO_4) [35]. Madalamatel footonienergiatel (vt joonis 16, 5,39 ja 6,19 eV) tekivad kiirgusribad pikalainelisemas spektripiirkonnas, mille põhjuseks on defekti (nt hapniku vakantsid) tsentrite olemasolu. Need enamasti ergastuvad läbi keelutsoonis paiknevate seisundite.



Joonis 13 Normaliseeritud kiirgusspektrid 10K temperatuuril, ergastades 8.6 eV footonitega, mis tekitavad elektron-auk paare tsoon-tsoon üleminekute piirkonnas.

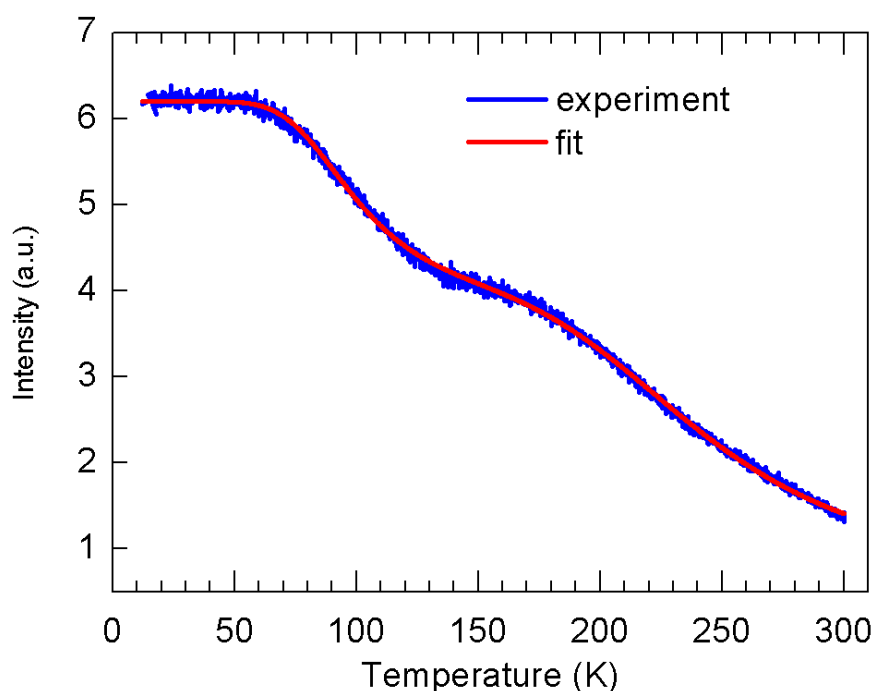
Luminestsentsi kustumiskineetika on kõigis apatiitides aeglane ulatudes mikrosekundi suurusjärku. SUPERLUMI mõõtejaamas, kus saab uurida luminestsentsi dünaamikat nanosekundite piirkonnas, ei ole tehniliselt niivõrd aeglasi protsesse võimalik aeglahutusega uurida. Küll aga võime kiirguse eluea baasil oletada, et toimub tripletse iselõksustunud eksitoni moodustumine. Sarnaseid eksitone on uuritud volframaatides (nt ZnWO_4) [34] ja näidatud, et nende eluead on madalal temperatuuril mikrosekundites 1.7 ja 160 μs . Kahe komponendi tekke põhjuseks on tripletsete lõhenenud eksitonseisundite olemasolu. Vastavad uuringud apatiitidel seisavad veel ees kasutades laboratoorseid võimalusi Tartus.

Kiirgustsentrite temperatuurisõltuvus

Kiirgustsentrite päritolu ja iseloomu kohta annavad täiendavat informatsiooni nendega seotud protsesside temperatuuri sõltuvused. Ergastades FAp-i 7,4 eV footonitega mõõdeti 3,8 eV kiirgusriba termilist kustumist temperatuuride vahemikus 10-300 K. Nagu jooniselt 14 on näha, ei ole 300 K juures kiirgus veel täielikult kustunud, mis on sarnane olukorraga teistes iselõksustunud eksitonidega süsteemides (nt CaWO_4 , CdWO_4), kus iselõksustunud eksitonide kiirgus kustub toatemperatuurist kõrgematel temperatuuridel. Temperatuurisõltuvuse komplitseeritud loomusest tingituna (intensiivsuse käik on kaheastmeline) sobitati eksperimendist saadud kõver hästituntud Mott-Seitz'i võrrandi kahe komponendi summaga:

$$I(T) = \frac{I_0}{1+c_1e^{-E_1/kT}} + \frac{I_0}{1+c_2e^{-E_2/kT}} \quad (4).$$

Lähendamisel saadud aktivatsiooni energiad on $E_1=49$ meV ja $E_2=130$ meV. On huvitav märkida, et kahte tüüpi iselõksustunud eksitonid α -kvartsis omavad samuti kaheastmelist termilist kustumist, omades peaaegu sarnaseid kiirgusibade asukohti spektris ja olles eristatavad üksteisest ainult muutes ergastava valguse polarisatsiooni [36]. Termilise kustumise energia on nendes iselõksustunud eksitonides määratud kvaasimolekuli O-O sideme tugevusega. Ei ole välistatud, et erinevate iselõksustunud eksitonide eksisteerimine apatiitides võib olla tingitud erinevatest hapniku orbitaalidest PO_4 tetraeedris. Täpsemaks arusaamiseks oleks vaja teostada põhjalikumaid uuringuid (kaasarvatud polariseeritud VUV ergastus, mida FINEST kiirekanal võimaldab).



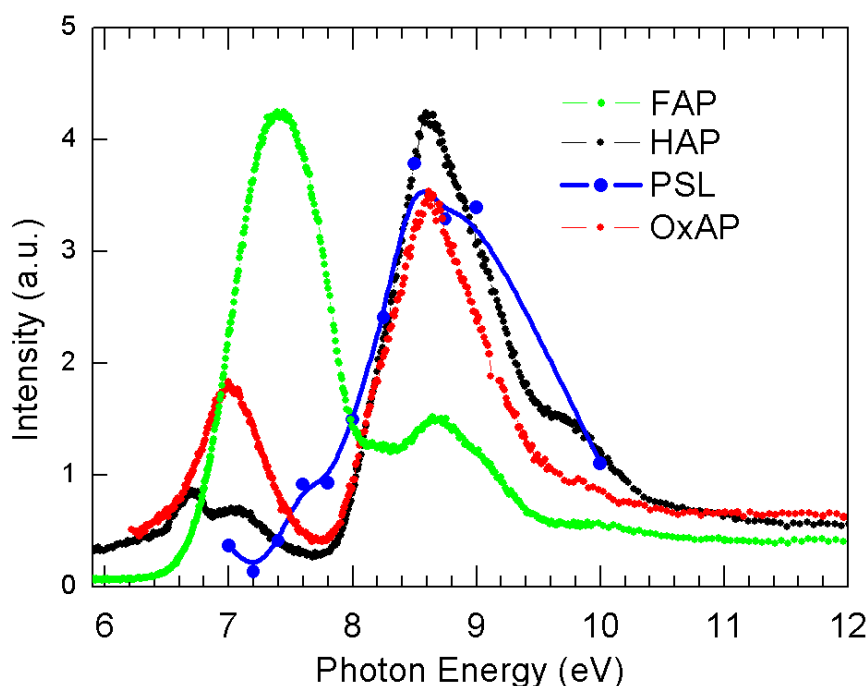
Joonis 14 FAp 3,8 eV kiirgusriba temperatuurisõltuvus ergastades 7,4 eV footonitega (sinine) koos lähendusega (punane-fit) kahe Mott-Seitz valemiga.

Fotoluminestsentsi ergastusspektrid

Fotoluminestsentsi ergastusspektrid 10 K juures koos fotostimuleeritud luminesentsi (PSL) tekkespektriga on näidatud joonisel 15. Vaadeldavad ribad saab grupeerida vastavalt nende asukohale PSL spektri suhtes. Selgelt eristatavad ergastusspektri piigid 7,0 eV (OxAp) ja 7,5 eV (FAp) juures on seletatavad kui oksüaniooni (PO_4) sisesed üleminekud, sarnaselt varasemate uuringutega [37]. Teoreetiline uuring [9] kinnitas samuti, et PO_4 olekute tihedus on vastutav HAp-is madalaimate energia üleminekute eest. Valentsitsoon HAp-is moodustub P(2p, 3p, 3d) ja O(2s, 2p) olekutest ja üleminekud Ca 3d olekusse juhtivustsooni põhja läheduses peaksid määrama keelutsooni laiuse.

Artiklis [38] kasutati erinevaid spektroskoopilisi meetodeid (nt neeldumine, peegeldumine ja fotostimulatsioon), et eristada erinevates volframaatides toimuvaid elektron-auk protsesse eksitonide (st seotud elektron-auk paaridega) põhjustatud protsessidest. Näidati, et PSL tekkimise algus vastab tsoonist tsooni üleminekute algusele ehk keelutsooni laiusele. 3,8 eV kiirgusriba fotoluminestsentsi ergastuse ja

PSL tekkespektri läved HAp proovis 10 K juures praktiliselt kattuvad (joonis 15), millest järeldub, et iselõksustunud eksitonid moodustuvad efektiivselt elektron-auk paaride rekombineerumisel. See fakt lubas meil hinnata puhta HAp-i keelutsooni laiuse täpsustatud väärtuseks $E_g=7,8\text{eV}$, mis on heas kooskõlas $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ jaoks töös [39] määratud väärtusega 8 eV. Võrreldes HAp ja FAp spektrite sarnaseid iseärasusi (nt esimese ergastusmiinimumi asukohta, vastavalt 7,8 ja 8,4 eV) võiks keelutsooni laiuse FAp-is hinnata vähemalt 0,6 eV suuremaks kui HAp-is, mis on heas kooskõlas arvutuslikult ennustatud erinevusega 0,9 eV [9]. Kuna F^- ioon on väiksem kui OH^- ioon, siis üleminekul $\text{HAp} \rightarrow \text{FAp}$ toimub võre a-telje suunaline kokkutõmbumine ja sellega muutub märkimisväärselt ka elektronstruktuur (kaasa arvatud keelutsooni laius), mis väljendub spektraalsetes erinevustes kiirgus- ja ergastusspektrites.



Joonis 15 Luminestsentsi ergastusspektrid kiirgusribale 3,8 eV FAp, HAp ja OxAp proovides koos HAp-i PSL tekkespektriga 10 K juures. Spektrite intensiivsusi on normeeritud parema jälgitavuse huvides.

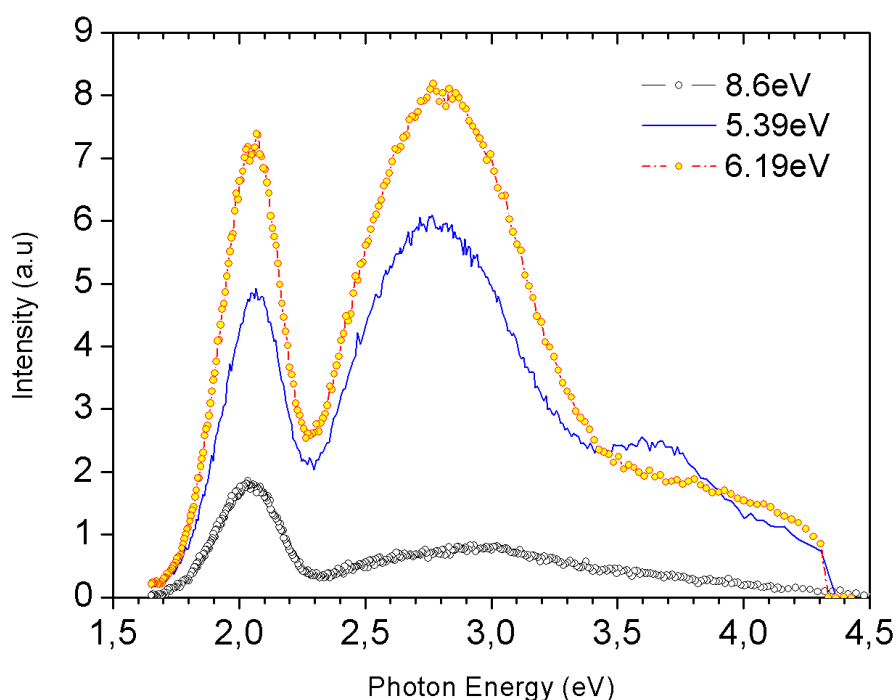
Nagu nägime eespool, oli kuumutamiseiga hapniku atmosfääris võimalik vähemalt osa nn vabu OH^- anioone asendada hapniku ionidega (O^{2-}), mida me tinglikult tähistasime kui OxAp (viitega võimaliku oksüapatiidi tekkele). Meie luminestsents-

spektroskoopiline uurimus näitas, et sellistes proovides on märgatavad erinevused ergastusspektri madalaenergeetilises piirkonnas. Ergastuse algus paikneb OxAp puhul 6,4 eV juures, sarnaselt HAp-iga. HAp-is on võrreldes domineeriva maksimumiga 8,6 eV juures, esimene suhteliselt nõrk ergastusriba vahemikus 6,4 eV kuni 7,6 eV ja omab seejuures dubletset struktuuri. Sellel on samas märgatavalt nõrgem intensiivsus kui OxAp 7,0 eV maksimumil. Tsoonistruktuuri arvutused on näidanud, et valentsitsooni tipu lähedal OH^- ioonid tekitavad lisaseisundeid, mis on tingitud nii O^- kui ka OH^- ioonist, mis võivadki väljenduda dubletina ergastusspektris. OxAp ja FAp puhul seda ei toimu tänu teistele c-telje suunalistes kanalites asuvatele ioonidele (O^{2-} ja F^-), mis vastavalt tsoonistruktuuri arvutustele [9] selliseid seisundeid valentsitsooni laes ei tekita. Kuigi meie andmetel ei ole tsooniarvutusi oksüapatiidi kohta (O^{2-} ioonidega kanalites), võib analoogia baasil eeldada, et O^{2-} seisundite panus võib olla veel suurem. See on kooskõlas meie OxAp eksperimentaalsete andmetega, kus esimene ergastusmaksimum 7,0 eV juures on umbes 50% 8,6 eV maksimumi intensiivsusest. Hapniku seisundite roll on märkimisväärne ka Frenkeli tüüpi iselõksustunud eksitonide moodustumisel, kus eksitoni nn auk-komponent on seotud PO_4 tetraeedri hapniku ioonidega. Lisanduvate elektronolekute panus läbi O^{2-} ioonide paiknemise kanalites PO_4 tetraeedri läheduses võib aidata kaasa iselõksustunud eksitonide tekkele. Lisaks võib märkida, et HAp, OxAp ja FAp ergastusspektrid on sarnased liitium-tetraboraat kristallidega (nt $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), kus võrreldes esimese ergastusmaksimumiga on keelutsoonist kõrgematel energiatel energia ülekandumise efektiivsus samuti nõrk [40].

4.4 Energia ülekanne Mn^{2+} ioonidele –HAp sensibiliseerimine lisandiga

Nagu juba eespool märgitud, on mangaaniga dopeeritud apatiitühendeid kasutatud ammu luminescentslampides [41] ja viimasel ajal pakuvad need huvi ka kestva järelhelendusega fosfooridena [42]. Seepärast valisime Mn^{2+} üheks katioonseks lisandiiooniks, mille ergastus- ja energia ülekande mehhanisme uurida. Vastavad pulbrilised proovid HAp:Mn ja HAp:Mg sünteesiti, meie koostööpartnerite poolt Lätis Riia Tehnikaülikooli Anorgaanilise Keemia Instituudis Dr. E. Palcevskise töörühmas tahke keha keemia meetoditel.

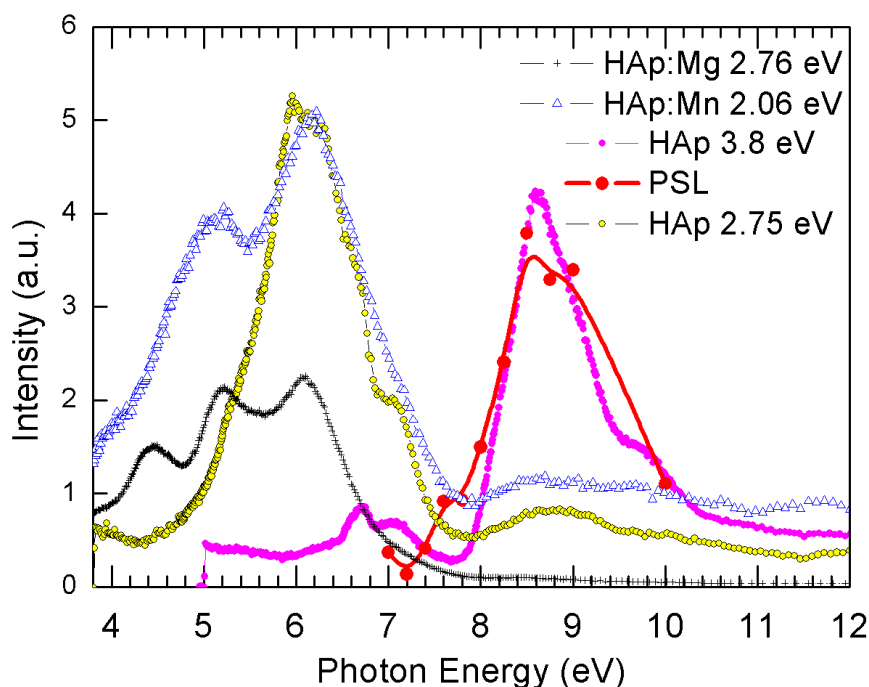
Mn^{2+} ionide väline elektronkonfiguratsioon on $3d^5$ ja nende spin-keelatud kiirgus on seotud konfiguratsioonisiseste d-d üleminekutega ergastatud 4T_1 ja põhiseisundi 6A_1 vahel [42]. Sõltuvalt kristallivälja tugevusest võib Mn ionide kiirgusriba asukoht spektris märgatavalt varieeruda. Tetraeedrilises koordinatsioonis (nn koordinatsiooni number CN=4) asub luminesentsi riba nähtava spektri rohelises ja oktaeedrilises võresõlmes (CN=6) paiknedes punases piirkonnas. Nii Mn^{2+} kui Mg^{2+} ioonid asendavad HAp-i võres Ca^{2+} ioone (CN=6) ning seepärast on oodata Mn seotud kiirgusriba pikematel lainepikkustel.



Joonis 16 HAp:Mn kiirgusspektrid ergastamisel keelutsoonis paiknevatesse seisunditesse (sinine joon – 5,39 eV ja kollased ringid – 6,19 eV) ning omaneeldumspiirkonnas (ringid – 8,6 eV) $T=8\text{ K}$

Joonisel 16 on toodud madalatemperatuurised HAp:Mn kiirgusspektrid, kus ergastava footoni energiat on varieeritud 5,39 ja 8,6 eV vahel. Spektrites on näha kitsam kiirgusriba maksimumiga 2,05 eV (0,3 eV FWHM) ja mitteelementaarne lai riba, mille maksimum asub 2,8 eV juures. 2,05 kiirgusriba ongi seotud Mn^{2+} ionide $^4T_1 - ^6A_1$ kiirgusliku üleminekuga [42]. 8,6 eV footonite energia ületab keelutsooni laiust (7,8 eV). See näitab, et HAp-i fundamentaalneeldumises toimub energia ülekanne ka elektron-auk paaride moodustumisel. HAp-i põhikiirgus maksimumiga 3,8 eV (vt joonis 12) on tugevasti kustutatud seoses energia-ülekandega lisandi ja

defektitsentritele. Ergastamisel keelutsoonis footonitega 5,39 ja 6,19 eV on lisaks Mn kiirgusele näha laia riba, mis asub madalamal energial kui põhikiirgus UV piirkonnas. Seda kiirgust interpreteeritakse defektidele kuuluvana. Kuigi vastavaid uuringuid napib, on kõige tõenäolisemad kandidaadid mitmesugused hapnikutega seotud tsentrid (nt vakantsid), mis lihtsates oksiidides (nt MgO ja CaO) moodustavad F ja F⁺ tsentreid koos neeldumisribadega UV-VUV piirkonnas. Seda kinnitab kaudselt ka töös [42] Ca_{9,5}Mn(PO₄)₇ jaoks välja pakutud kestva järelhelenduse mehhanism, kus selle protsessi kustumise mitteeksponentsiaalsus tuleneb Mn ionidest eri kaugustel asetsevatest hapniku vakantsidest.



Joonis 17 HAp:Mn ergastusspektrid: Mn kiirgus 2.06 eV (sinised Δ), HAp:Mg (2.76 eV +), HAp 3.8 ja 2.75 eV (lillad ja kollased ringid) ning fotostimuleeritud kiirguse tekkespekter (punased ringid) T=8 K

Erinevate HAp kiirgusribade ergastused on esitatud joonisel 17. Mn ionide kiirgus 2,06 eV juures omab ergastusmaksimume 5 ja 6,2 eV juures. HAp-i omaneeldumises (>7 eV) protsessi efektiivsus langeb, nagu ka teistel kiirgustel 2,75 eV juures nii HAp:Mn kui HAp:Mg proovidel. Töös [42] on tuvastatud Mn²⁺iooni 3d ergastatud seisundid neeldumisspektris ja määratud konfiguratsioonisisese ülemineku, mis katavad spektraalpiirkonna 20-29 000 cm⁻¹ (2,5-3,65 eV). Need spin-keelatud ülemineku asuvad allpool käesolevas töös uuritud spektraalpiirkonda ning ka

kõrgemad ergastatud seisundid ei saa olla joonisel 15 toodud ergastusribade põhjuseks. Oluline on märkida, et ka HAp:Mg 2,76 eV kiirgus omab sarnast spektrit maksimumidega 4,4 eV, 5,2 eV ja 6,2 eV. Ka puhta HAp-i defektitsentri kiirguse (2,75 eV) omab ergastusmaksimumi 6 eV juures. Seega vastavad ergastusribad 4-6,5 eV piirkonnas kuuluvad HAp-i defektidele ning ei ole seotud Mn^{2+} lisandiga. Efektiivne energiaülekanne Mn^{2+} ioonidele toimub neeldumisel vastavates tsentrites ja HAp-i omaneeldumise piirkonnas see langeb märgatavalt. Eksperimendi andmed lubavad järeldada, et HAp:Mn on võimalik kasutada kiirguse muundajana ergastusenergiatel vahemikus 2,5 - 7 eV.

5. Kokkuvõte

Käesoleva töö tulemusena sünteesiti mõnede apatiitide erimid, kasutati VUV luminesentspektroskoopiat nende optiliste ja elektroonsete omaduste uurimiseks ning võrreldi saadud eksperimentaalseid tulemusi olemasolevate tsooniarvutustega. Apatiitide klassi kuulub erakordselt palju ühendeid - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2$ ($\text{X}=\text{OH}, \text{O}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), millest omakorda valiti uurimisobjektideks nn hüdroksü- ja fluorapatiidi ($\text{X} = \text{OH}$ ja F), nende rakenduslikult tähtsuse tõttu ja puudulik info tõttu optiliste-energeetiliste parameetrite osas. Peamiseks põhjuseks nende lai keelutsoon, mille uurimisel on vältimatu VUV spektroskoopia ja selleks vajalik aparatuur, mis loodi töö autori osavõtul eelnenud bakalaureusetöö käigus ning täiustati antud töö sooritamisel.

Sünteesi tulemuste analüüsiks kasutati antud töös XRD ja mikro-Raman meetodit. Mõlemad näitasid, et fluorapatiidi sünteesil tahkefaasilise reaktsiooni tulemusena $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ja CaF_2 vahel moodustub 1300 °C juures Ar atmosfääris 5 tunni jooksul puhas fluorapatiidi faas. Samuti näidati, et 100% oksüapatiidi faasi lihtsal hüdroksüapatiidi termilisel töötlusel hapniku atmosfääris saada ei õnnestu. Oluline on seejuures temperatuuri valik – hapniku atmosfääris toimub apatiidi lagunemine juba 1100 °C juures. Katseobjektidena kasutati töös 950 °C juures osaliselt hapnikuga rikastatud apatiiti. Oksüapatiidi sünteesi meetoodika arendamine nõuab edasist tööd.

Lisaks hüdroksü-, fluor- ja oksüapatiidile (vastavalt HAp, FAp ja OxAp) uuriti ka koostööpartnerite poolt Mn ja Mg lisanditega dopeeritud HAp-i. Kõigi proovide omaluminestsents on UV spektripiirkonnas ja on oletatavasti seotud Frenkeli tüüpi iselõksustunud eksitonide kiirgusliku lagunemisega, mille kiirguse eluiga ulatub mikrosekunditesse, viidates, et tegu on tripletsete eksitonseisunditega. FAp omaluminestsentsi (3,8 eV) sõltuvus temperatuurist on kaheastmeline. Selle lähendus kahe Mott-Seitzi valemi summaga andis tulemuseks kaks aktivatsiooni energiat (49 ja 130 meV), mis viitab erineva konfiguratsiooniga eksitonseisunditele, mis omavad küll sarnast kiirgusspektrit, kuid erinevat termilist stabiilsust. PSL meetoodikaga määrasime HAp-i keelutsooni laiuseks $\approx 7,8$ eV ja luminesentsi ergastusspektrite põhjal FAp-i puhul $\approx 8,4$ eV, olles heas kooskõlas tsooniarvutustega. Mn^{2+} ioonidega dopeeritud HAp-i on võimalik kasutada kiirguse muundajana ergastusenergiatel 3,8-7 eV. Keelutsoonist suurematel footonite energiatel on energia ülekanne Mn^{2+} vähem efektiivne, mis on takistuseks apatiitide rakendamisel VUV piirkonnas.

6. Summary

Synthesis and optical properties of Ca-phosphate apatites

by Henri Mägi

In the present work some apatite compounds were synthesised, optical and electronic properties were investigated using luminescence spectroscopy in VUV and the obtained results were compared with the band structure calculations available. Among apatite family there are very large numbers of compounds - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2$ ($\text{X}=\text{OH}$, O , F , Cl), wherefrom hydroxy- and fluoroapatites ($\text{X}=\text{OH}$ and F) were selected because of their practical importance and insufficient information on the optical-energetic properties. Their large energy gap is the main reason prohibiting research and demanding for VUV spectroscopy including special equipment. The latter was developed during my bachelor work and further refined during my master studies.

The synthesized compounds were analyzed using XRD and micro-Raman method. Both methods confirmed that pure fluorapatite phase was formed during the 5 h solid state reaction between $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and CaF_2 at 1300 °C in Ar atmosphere. It was also shown that the formation of 100 % pure oxyapatite is not occurring during thermal processing of hydroxyapatite in oxygen environment. The most crucial factor is the selection of temperature, which may lead to destruction of apatites in oxygen environment already at 1100 °C. Therefore, partly oxygen enriched oxyapatite treated at 950 °C in oxygen was used in experiments and the development of the respective synthesis routes needs further attention.

In addition to hydroxyapatite, fluor- and oxyapatite (HAp, FAp and OxAp, respectively), also Mn and Mg doped HAp (provided by collaboration partners) powders were investigated. The intrinsic luminescence of all compounds is located in the UV range. It was tentatively assigned to the radiative decay of Frenkel type triplet self-trapped excitons because of their emission life-time in microsecond range. The temperature dependence of FAp intrinsic emission (3,8 eV) has a complicated form having two stages. Its behavior was approximated by a sum of two Mott-Seitz equations providing the activation energies 49 and 130 meV, respectively. Obviously, two relaxed exciton states in different configurations are involved providing

coinciding emission spectra, but having different thermal stability. Using photostimulated luminescence method the value of energy gap was determined to be ~7.8 eV for HAp and using the excitation spectra ~8.4 eV for FAp, respectively. The both values are in agreement with the band structure calculations. At lower energies (3.8 – 7 eV), due the defect centers absorption, it is possible to use Mn^{2+} doped HAp as radiation down converter. It was found that energy transfer process to the Mn^{2+} ions is less efficient above band gap energies prohibiting its practical use in VUV range.

7. Kasutatud kirjandus

1. S. Náray-Szabó, "The structure of apatite $(\text{Ca,F})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$ ", *Zeitschrift für Kristallographie* 75, 387-398 (1930).
2. M. Mehmel, "Über die struktur des apatits", *Zeitschrift für Kristallographie* 75, 323-331 (1930).
3. C. A. Beevers and D. B. McIntyre, "The Atomic Structure of Fluor-Apatite and its Relation to that of Tooth and Bone Material", *Mineralogical Magazine* 27, 254-257 (1946).
4. Elliott, J. C., "The Problems of the Composition and Structure of the Mineral Components of the Hard Tissues", *Clinical Orthopaedics Related Research* 93, 313-345 (1973).
5. C. S. G. Phillips and R. J. P. Williams, *Inorganic Chemistry Vol 1* (Oxford University Press, Oxford, 1965), pp. 268-273.
6. D. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction* (Oxford University Press, Oxford, 1997), pp. 5-16.
7. J. C. Elliott, E. Dykes and P. E. Mackie, "Structure of bromapatite and the radius of the bromide ion", *Acta Crystallographica Section B* 37, 435-438 (1981).
8. K. Sudarsanan, P. E. Mackie, R. A. Young, "Comparison of synthetic and mineral fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, in crystallographic detail", *Materials Research Bulletin* 7, 1331-1338 (1972).
9. P. Rulis, L. Ouyang, and W. Y. Ching, "Electronic structure and bonding in calcium apatite crystals: Hydroxyapatite, fluorapatite, chlorapatite, and bromapatite", *Physical Review B* 70, 155104 (2004).
10. H. Cöfen, "Biomineralisation: A Crystal Clear View", *Nature Materials* 9, 960-961 (2010).
11. M. H. Santos, M. de Oliveira, L. P. de Freitas Souza, H. S. Mansur and W. L. Vasconcelos, "Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process", *Materials Research* 7(4), 625-630 (2004).
12. E. Bouyer, F. Gitzhofer and M. I. Boulos, "Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension", *Journal of Materials Science: Materials Medicine* 11, 523-531 (2000).

13. M. P. Ferraz, F. J. Monteiro and C. M. Manuel, "Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies", *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics* 2, 74-80 (2004).
14. C. M. Manuel, M. P. Ferraz and F. J. Monteiro, "Synthesis of hydroxyapatite and tri calcium phosphate nanoparticles. Preliminary Studies" *Key Engineering Materials* 240-242, 555-58 (2003).
15. K. C. Patil S.T. Arunab and T. Mimania, "Combustion synthesis: an update", *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6, 507-512 (2002).
16. S. T. Aruna and A. S. Mukasyan, „Combustion synthesis and nanomaterials“, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 12, 44-50 (2008).
17. J. J. Kingsley and K. C. Patil, "A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials", *Materials Letters* 6, 427-432 (1988).
18. H. Varma, K. G. Warriar and A. D. Damodaran, "Metal nitrate-urea decomposition route for Y-Ba-Cu-O powder", *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 3103-3105 (1990).
19. A. C. Tas, "Chemical preparation of the binary compounds of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ system by self-propagating combustion synthesis", *J. Am. Ceram. Soc* 81, 2853-2863 (1998).
20. J. C. Trombe and G. Montel, "Some features of the incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic lattice", *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, 15-30 (1978).
21. K. A. Gross and C. C. Berndt, "Oxyapatite in hydroxyapatite coatings", *Journal of Materials Science* 33, 3985-3991 (1998).
22. M. Wei, J. H. Evans, T. Bostrom and L. Grøndahl, "Synthesis and characterization of hydroxyapatite fluoride-substituted hydroxyapatite and fluorapatite", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 14, 311-320 (2003).
23. S. Koutsopoulos "Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals- A review study on the analytical methods" *J. Biomed. Mater. Res.* 62, 600-612 (2002).
24. P. N. de Aza, C. Santos, and A. Pazo, "Vibrational Properties of Calcium Phosphate Compounds. 1. Raman Spectrum of α -Tricalcium Phosphate", *Chem. Mater.* 9, 912-915 (1997).

25. G. Penel, G. Leroy, C. Rey and E. Bres, "MicroRaman Spectral Study of the PO₄ and CO₃ Vibrational Modes in Synthetic and Biological Apatites", *Calcif Tissue Int* 63, 475–481(1998).
26. P. N. de Aza, C. Santos, and A. Pazo, "Vibrational Properties of Calcium Phosphate Compounds. 2. Comparison between Hydroxyapatite and α -Tricalcium Phosphate", *Chem. Mater.* 9, 916-922 (1997).
27. G. Penel, G. Leroy, C. Rey, B. Sombret, J. P. Huvenne and E. Bres "Infrared and Raman microspectrometry study of fluor-hydroxy and hydroxy-apatite powders", *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine* 8, 271-276 (1997).
28. M. Weinlaender, J. Beumer, E. B. Kenney, P. K. Moy and F. Adar, "Raman microprobe investigation of the calcium phosphate phases of three commercially available plasma-flame-sprayed hydroxyapatitecoated dental implants", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* Volume 3, , 397-401 (1992).
29. G. Zimmerer, "SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation", *Radiation Measurements* 42, 859–864 (2007).
30. G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer-Verlag, Berlin, 1994), pp. 115–122.
31. M. Hannig and C. Hannig, " Nanomaterials in preventive dentistry", *Nature Nanotechnology* 5, 565-569 (2010).
32. M. Tsukada, M. Wakamura, N. Yoshida, T. Watanabe, " Band gap and photocatalytic properties of Ti-substituted hydroxyapatite: Comparison with anatase-TiO₂", *J. Mol. Catal. A: Chemical* 338, 18-23 (2011).
33. R. Kink, T. Avarmaa, V. Kisand, G. Liidja, I. Kink and I. Martinson, "VUV Spectroscopy of Tooth Enamel", *MAX-LAB Activity Report* 1995, Lund, 230-231 (1996).
34. V. Nagirnyi, L. Jönsson, M. Kirm, A. Kotlov, A. Lushchik, I. Martinson, A. Watterich, B.I. Zadneprovski, " Luminescence study of pure and Fe- or Mo-doped ZnWO₄ crystals", *Radiat. Meas.* 38, 519-522 (2004).
35. A.N. Belskiy, I.A. Kamenskikh, V.V. Mikhailin, I.N. Spinkov, A.N. Vasilev, " Electronic excitations in crystals with complex oxyanions", *Phys. Scr.* 41, 530-536 (1990).

36. A.N. Trukhin, " A. Self-trapped exciton luminescence in α -quartz", J. Nucl. Instrum. Method Phys. Res. B91, 334-337 (1994)
37. Q. Zeng, H. Liang, G. Zhang, M. Birowosuto, Z. Tian, H. Lin, Y. Fu, P. Dorenbos and Q. Su, " Luminescence of Ce^{3+} activated fluoro-apatites $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (M = Ca, Sr, Ba) under VUV–UV and x-ray excitation", J. Phys.: Condens. Matter 18, 9549 (2006)
38. V. Nagirnyi, M. Kirm, A. Kotlov, A. Lushchik, L. Jönsson, "Separation of excitonic and electron-hole processes in metal tungstates," J. Lumin. 102-103, 597-603 (2003).
39. Ch. Lushchik, T. Savikhina, I. Meriloo, H. Soovik, „Electronic excitations and luminescence of alkaline earth orthophosphates and halophosphates” Trudy Inst. Fiziki AN ESSR 58, 123 (1986)
40. G. Corradi, V. Nagirnyi, A. Kotlov, A. Watterich, M. Kirm, K. Polgar, A. Hofstaetter and M. Meyer, " Investigation of Cu-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals by electron paramagnetic resonance and time-resolved optical spectroscopy ", J.Phys.: Condens. Matter 20, 025216 (2008).
41. M. Doherty, W. Harrison, "Preparation and characteristics of Calcium Halophosphates", British J. Of Appl. Phys. 6, S11-S17 (1955).
42. Lecointre, R. Ait Benhamou, A. Bessi re, G. Wallez, M. Elaatmani, B. Viana, "Red longlasting phosphorescence (LLP) in β -TCP type $\text{Ca}_{9.5}\text{Mn}(\text{PO}_4)_7$ compounds", Optical Materials 34 , 376-380 (2011).

8. Tänuavaldused

Soovin selle töö valmimisele kaasaaitamise ning meeldiva koostöö eest tänada Aarne Maaroosi, Hugo Mändarit, Eliko Töldseppa ja Marek Oja kuid eelkõige oma juhendajaid Marco Kirm'i ning Eduard Feldbach'i.